



TITLE:

大気汚染の解析とモニタリング手法に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

溝口, 次夫

CITATION:

溝口, 次夫. 大気汚染の解析とモニタリング手法に関する研究. 京都大学, 1988, 工学博士

ISSUE DATE:

1988-07-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r6623>

RIGHT:

大気汚染の解析とモニタリング
手法に関する研究

昭和63年4月

溝口次夫

大気汚染の解析とモニタリング 手法に関する研究

昭和 63 年 4 月

溝 口 次 夫

目次

第1章	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	本研究の目的と概要	2
1.3	本研究に関する既発表論文	9
第1編	大気汚染成分の予測と評価に関する研究	
第2章	バックグラウンドオゾンのモニタリングと解析	13
2.1	グローバルスケールにおけるオゾンの動態	13
2.1.1	はじめに	13
2.1.2	従来の研究	13
2.1.3	バックグラウンドオゾンの長期モニタリング	16
2.1.4	モニタリング結果と考察	18
2.2	光化学オゾンの長距離輸送	20
2.2.1	はじめに	20
2.2.2	利用したデータ等	20
2.2.3	結果と考察	20
第3章	バックグラウンド大気質レベルの評価のための 新しい指標の提案	33
3.1	はじめに	33
3.2	低濃度レベル評価のための指標	33
3.3	指標成分とその解析	34
3.3.1	オゾン（オキシダント）の日変動係数	34

3.3.2	エアロゾル中の特定元素	36
3.4	要約	39
第4章	光化学大気汚染の予測手法に関する研究	57
4.1	はじめに	57
4.2	大気汚染ポテンシャルと気候	57
4.2.1	大阪平野の気候の特徴	58
4.2.2	大気汚染ポテンシャルと気象要素	58
4.3	光化学オキシダントのポテンシャル予測	60
4.3.1	チェックシートによるオキシダント濃度の予測	60
4.3.2	数学モデルによるオキシダント濃度の予測	63
4.4	要約	64
第5章	自動車排出ガスによる道路内汚染の解析	77
5.1	はじめに	77
5.2	道路内の自動車排出ガス濃度予測のための数学モデル	78
5.2.1	数学モデルの条件	78
5.2.2	新しい数学モデルの提案	78
5.2.3	評価と考察	84
5.3	道路内汚染の野外実測	86
5.3.1	測定場所および測定方法	86
5.3.2	結果と考察	86
5.4	水理模型によるシミュレーション	88
5.4.1	水理模型の相似性	88
5.4.2	模型の縮尺およびデータの解釈	90

5.4.3	実験装置および実験方法	92
5.4.4	結果と考察	93
5.5	要約	97
第2編 大気汚染成分の計測・検索に関する研究		
第6章 大気汚染ガス状成分およびエアロゾル中の		
	炭素成分の計測に関する研究	107
6.1	はじめに	107
6.2	ガス状成分測定のための新しい簡易型サンプラーの開発	107
6.2.1	強制通風式シェルターを用いた二酸化鉛法による 硫黄酸化物の測定	107
6.2.2	実験装置および実験方法	108
6.2.3	結果と考察	109
6.3	エアロゾル中の炭素成分の分析法の検討	110
6.3.1	分析法統一化の必要性	110
6.3.2	炭素成分のラウンドロビン分析とその結果	112
6.3.3	熱分離法による炭素成分分析法の実験	114
6.3.4	結果と考察	115
6.4	要約	117
6.4.1	強制通風式シェルターについて	117
6.4.2	エアロゾル中の炭素成分の分析法について	118
第7章 有害化学物質の検索手法に関する研究		
7.1	はじめに	127
7.2	研究の背景	127

7.3	未知スペクトルの新しい検索手法(NIES-MSLS法)の開発	128
7.3.1	NIES-MSLS法開発の手順	128
7.4	マススペクトルデータベースシステムの構築	136
7.4.1	使用したデータベース	136
7.4.2	データベースの内容	137
7.4.3	データベースの構築	140
7.5	検索システムの評価と考察	142
7.5.1	各検索手法の概要	142
7.5.2	テストデータの作成	143
7.5.3	ブリサーチの評価	143
7.5.4	メインサーチの評価	145
7.5.5	混合スペクトル検索の評価と考察	147
7.6	要約	150
第8章	結論	171
8.1	本研究のまとめ	171
8.2	今後の課題	175
	謝辞	177
	使用記号	178
	参考文献	182

第1章 序論

1.1 緒言

最近の環境汚染の対象はそれが単に人体、動植物などに直接の影響を及ぼすものだけに限らず、例えば、クロロフルオロカーボン（CFCs）のようにそれ自身は対流圏、すなわち、地上付近では極めて安定で不活性であっても、それが成層圏に移流した後、成層圏の紫外線によって分解し、成層圏オゾン破壊して、地上に影響するという成分などもその対象とする必要が生じてきている。

今日の環境汚染は戦後の農薬の大量散布によるいわゆるサイレントスプリング現象、1940年代後半から頻発したロンドンスモッグおよびロスアンゼルススモッグ事件がその端緒であった。わが国では、昭和30年代からの水俣病事件、神通川事件、四日市ぜんそく事件などの悲惨な公害事件がその発端となっている。その後20数年にわたる国、地方公共団体、企業の努力によって重大な環境汚染は減少しているが、いまだに解決の遅れている汚染現象、その後、新たに出現した汚染も少なくない。大気汚染を例にとれば、自動車排出ガス及び粒子成分による道路周辺の局所汚染は大都市域ではいまだに深刻であり、また、寒冷積雪地域のスパイクタイヤによる新たな粉じん汚染も増大している。また、都市域周辺の光化学スモッグ現象なども対策の遅れている汚染現象である。

さらに、今日では先端技術産業の発展に伴う化学物質の種類と量の増加、産業廃棄物の処理、処分に伴う、有害な化合物の生成などが新しい環境汚染の対象として重要な位置を占めつつある。

最近の大気汚染の対象として国際的、地球的規模の汚染現象および気候変動要因なども注目されている。前者は酸性雨現象などがその例で、アメリカ、カナダ間、および北東ヨーロッパにおいてすでに国際問題となっている。後

者はCO₂をはじめ、CH₄、N₂O、CFC_s、O₃など多くのこれまで対象としていなかった物質が関与している。

本研究ではこのうち、従来から問題となっているいくつかの大気汚染の現象解明とその予測手法に関する研究を行った。また、新たな汚染現象を対象とする研究として、最近、クローズアップしている有害化学物質のモニタリング手法の開発およびグローバルスケールの汚染現象についての解析を行った。さらに、多くの環境汚染制御のための基礎となる汚染成分の計測方法についての研究も行った。

1.2 本研究の目的と概要

環境汚染現象を的確に把握し、有効な制御を行うためには、それぞれの発生源、発生機構、環境中の挙動などを正確に知らなければならない。そのためには環境汚染成分の目的に応じた計測とモニタリング、環境汚染現象の解明とそのモデリングおよび環境汚染の質、量の評価とそれに基づく効率的な制御手法の確立が必要である。

本研究では環境媒体のうち主として大気汚染の有効な制御を行うために役立ついくつかの課題に取り組んだ。

今日の大気汚染は、従来からの汚染現象がまだ解消されずに依然として残っているもの、最近新たな大気汚染として注目されているものとの混在している。前者には、例えば道路周辺での自動車排出成分による汚染、大都市域とその周辺の光化学スモッグ現象などがあり、後者には、先端技術産業で使用する有害化学物質による汚染、全国的スケールあるいは国際的スケールで最近注目されている酸性雨現象、さらにグローバルスケールの気候変動要因物質などである。このように、今や大気汚染現象は局所的なスケールから、成層圏をも含む広範なスケールに及び、その空間は極めて広い。表1-1に大

気汚染の対象となる範囲、空間とそれぞれの範囲で特に重要とされる汚染成分、汚染現象との関係を示す。

本研究はこれらの空間で有効な制御方式を必要とする汚染のうちのいくつかについて、新しい観点からの現象解析などその有効な制御に役立てることを目的として行った。

第1章は研究の背景と目的を説明し、本論文の全体の構成を示した。

第2章ではバックグラウンド地域のオゾンの挙動解明に関する研究を行った。オゾンは南極のオゾンホール現象の観測以来、対流圏下層での光化学大気汚染だけでなく、成層圏のオゾン層にまで及ぶ全地球的規模で重要な課題として注目されている。オゾンは対流圏の環境大気中では人体、動植物に影響を及ぼす成分であるが、成層圏では太陽光の紫外線を吸収して地上へ到達する紫外線量を制御し、逆に人体、動植物を保護する役割を果たしている。

2.1 ではこのように、功罪両面を持つオゾンの日本列島における挙動を数年間にわたってモニタリングし、バックグラウンドオゾンの動態を明らかにした。すなわち、東経 129° ～ 141° の範囲での中緯度地域（八甲田山、八溝山、乗鞍岳、十種ヶ峰）におけるオゾンの長期モニタリングの結果、オゾンは4、5月に最大値を示し、7～11月に最低値となる一山形の年変化パターンを示すことを明らかにした。これは人為起源による光化学オキシダントが夏季に高濃度となる都市域周辺と異なったパターンであり、その由来が、主として、成層圏であることを裏付けている。

2.2 では、八溝山、筑波山におけるモニタリングの結果、梅雨明けの7月下旬頃からの太平洋高気圧の張り出しに伴う南風の侵入によって関東南部の人為起源による光化学オゾンが150km離れた八溝山まで移流することを明らかにした。

第3章は大気汚染レベルの評価指標の提案に関する研究である。人為起源

汚染の影響のある地域では SO_x 、 NO_x などの汚染物質自身あるいはそれらの相加平均、相乗平均なども複合汚染指標となるが、大気の清浄な地域においては NO_x 、 SO_x などは現在のモニタリング装置では検出不可能であり、指標成分とはなり得ない。グローバルスケールの汚染が注目されてきた今日、これらの清浄な地域での大気汚染レベルを評価するための指標の選定が必要である。 0_3 は、大気の清浄な地域においても充分検出できる濃度であり、南極でもモニタリングされている。 0_3 の日変化の原因に基づいて、 0_3 の日相対標準偏差 $PL = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\sigma_i}{\mu_i} \right)$ を大気の清浄な地域における大気汚染レベルの評価指標に選定し、南極昭和基地、旭岳、八甲田山などの測定値によって、高精度で大気汚染レベルが評価できることを確認した。

また、エアロゾル中の金属成分のうち、蛍光X線分析法などで測定容易な元素の中からVを指標元素として選定した。

第4章では都市域とその周辺で依然として夏季の大気汚染の重要な課題である光化学スモッグ現象の予測を試みた。環境汚染の予測、シミュレーションのように多くの気象要素がパラメータとして混在する場合に有効と考えられていながら、これまで、河川水質、水量の予測には用いられたことがあるが、大気汚染予測には使われていなかったGMDH(Group Method of Data Handling)法を用い、他の手法との比較を行った。

対象地域を大阪平野に選び光化学オキシダントの高濃度予測を従来から用いられている光化学大気汚染のチェックシート方式によるポテンシャル予報、変数増減法による重回帰モデルとGMDHモデルによる予報を行った。

高濃度予測の結果ではポテンシャル予報の適合率は(大阪府北部地域)0.81、重回帰モデルによる予報0.86、に対してGMDHモデルによる予報は0.90であった。

第5章は道路内における自動車排出成分の挙動の解明に関する研究である。

道路内の自動車排出成分の予測モデルを開発するために、

1. 拡散方程式からの展開
2. フィールド測定による解明
3. 水理模型実験による挙動の解析

を行った。

フィールド測定においては、排出成分としてCOを選んだが、測定の容易さ、精度、感度、安定性から選んだもので、NO_x、SPM など道路周辺で問題となる汚染成分についても適用できる。道路内汚染を対象とした従来の数学モデルは入力する気象パラメータが、実測困難な道路内の測定値を必要としているため実用化に問題があった。

本研究では道路交通のリアルタイム制御に適用できるという目的で構築しているため、気象パラメータも測定可能なものを用いることとした。

ここで開発した数学モデル($C = C_b + q/\lambda$)は次の特徴をもっている。

1. 拡散パラメータ λ を導入することによって極めて簡単な数学モデルとなっている。
2. λ は建物上空の一般風の一次式となっている。
3. モニタリングステーションのオンラインデータのみによって予測できる数学モデルとなっている。

第6章では大気汚染成分の2種類の計測手法の研究を行った。6.1では簡易測定法に使用する新しいシェルターの開発に関する研究である。

最近、SO₂の環境濃度は発生源の有効な制御によって極めて低くなっているため、従来の測定法では検出困難な地域が出ている。また、環境アセスメント等の資料とするため、簡易測定法による多点測定が行われるが、それらに利用するために従来PbO₂法で用いられている自然通風式シェルターを強制通風式のものとし、簡易測定法の欠点とされていた風の影響を除去し、しか

も高感度、高精度が得られるものとした。風洞実験及び青森県、大阪府における実測定によって従来の方式に比べて、約 3 倍の感度が得られることを確認し、風速 5 m/s までは風の影響を全く受けないことを明らかにした。この結果、従来検出できなかった低濃度地域においても実用可能であることを確認した。本法は PbO_2 による SO_2 およびトリエタノールアミンろ紙法による SO_2 、 NO_2 、 HCl の同時測定にも利用できることが確認できた。

6.2 では、エアロゾル中の炭素成分の分析法に関する研究を行った。

現在道路周辺の局所汚染は言うに及ばず、グローバルスケールの気候変動の要因としても重要な役割をもっているエアロゾル中の炭素成分の分析法の統一化、標準化のための基礎的な研究を行った。

エアロゾル中の炭素成分は大別して全炭素、元素状炭素、有機炭素及び炭酸塩炭素に分けられる。このうち元素状炭素と有機炭素が環境汚染の観点から重要である。元素状炭素はそれ自身も汚染成分として、また、太陽光を吸収する要因として重要であるが、二次有機炭素の生成、 SO_x 、 NO_x などの酸化促進剤としても重要である。元素状炭素と有機系炭素の分離には熱分離法、溶媒抽出法、湿式酸化法などがあるが、このうち不活性ガス雰囲気中での熱分離法が有機炭素の炭化の問題はあるが、比較的操作が容易で高精度が安定して得られる方法であることを標準試料、大気粉じんをサンプルとした基礎実験の結果から明らかにした。

第7章では有害化学物質のモニタリングのためのマススペクトルの新しい検索システムに関する研究を行った。DDT、BHC などの農薬、PCB、トリハロメタンなどの工業薬品など環境中に存在する有害化学物質は主としてハロゲン系炭化水素、多環芳香族類である。これらは、農業、工業はもちろん今日の高度化社会を支える有用な化学製品として戦後間もなくから使用されている。ここ数年間、先端技術産業の発展に伴って、それらの種類、量が飛躍的

に増加している。もちろん、化学物質審査規制法などによってその規制が行われているが、ダイオキシン、トリハロメタンなどの二次生成有害化合物などもあり、環境中でのこれら有害化学物質の挙動をモニタリングすることはこれからの環境化学分野に極めて重要なことである。本研究では、GC/MS によって測定された環境中の複雑なサンプルからの化学物質の同定が的確に行える新しいマススペクトル検索システム（NIES-MSLS システム）を開発した。検索はプリサーチとメインサーチの 2 段階に分けプリサーチでは数万のリファレンススペクトルから該当するスペクトル以外のものを迅速にフィルタリングし、メインサーチで、残ったリファレンススペクトルから該当する物質を検索する手法を採用した。標準物質、実サンプルを用いた検索で従来の手法（Peak 法、Biemann 法、PBM 法）と比較して、検索速度、精度共に優れていることを証明した。また、環境試料の特徴である多成分同時検索のシステムも開発した。

表 1 - 1. 大気汚染現象、要因とその対象となる空間

<div> <div>対象となる空間</div> <div>汚染の要因 または現象</div> </div>	規 模
	局 所 的、地 域 的、広 域 的、国 際 的、全 地 球 的
自動車排出ガス	<div>↔</div> <div>(NO_x, SO_x, CO, SPM)</div> <div>(ベンツピレンなど)</div>
農薬等の散布	<div>↔</div> <div>(塩素系有機化合物など)</div>
先端産業施設	<div>↔</div> <div>(SiH_4, PH_3, C_2HCl_3など)</div>
廃棄物焼却施設	<div>↔</div> <div>(ダイオキシン, Hg, HCl など)</div>
大規模発生施設	<div>↔</div> <div>(SO_x, NO_x, SPM)</div>
光化学スモッグ	<div>↔</div> <div>(NO_x, HC, O_x)</div>
黄 砂	<div>↔</div> <div>(SPM)</div>
酸 性 雨	<div>↔</div> <div>(SO_4^{2-}, NO_3^-など)</div>
地球温暖化	<div>↔</div> <div>(CO_2, N_2O, CH_4, CFCs, O_3)</div>
オゾンホール	<div>↔</div> <div>(CFCs, O_3)</div>

注：()は関係する主な物質

1.3 本研究に関連する著者の既発表論文

1.3.1 バックグラウンドオゾンの挙動に関するもの

- 1) 溝口次夫(1981):環境のバックグラウンド指標の検索
第9回 土木学会環境問題シンポジウム講演論文集、115～119.
- 2) 溝口次夫、切刀正行、伊藤裕康、西川雅高、植弘澄子、宮坂恵子、
広瀬妙子(1982):大気成分バックグラウンド地点選定手法の検討
京都大学環境衛生工学研究会第4回シンポジウム講演論文集、66～71
- 3) T.Mizoguchi, M.Kunugi,M.Nishikawa(1985):
Background AirPollutant Measurement and Selection of
Background Sites in Japan, Rea.Rep.Natl Inst, Environ.Stud,
R-79-85, 8-19.
- 4) 溝口次夫(1985):バックグラウンドオゾンの評価
環境科学研究報告、B251,R-15-8, 75～81.
- 5) 溝口次夫、甲斐沼美紀子、内藤正明(1986):グローバルスケールにお
ける大気汚染レベルを評価するための新しい指標の提案、国立公害
研究所研究報告、R-88-86, 77～91.
- 6) 溝口次夫(1986):グローバルスケールにおける対流圏オゾンの動態
国立公害研究所研究報告、R.102-86, 79～92.
- 7) 溝口次夫、西川雅高、光本茂記(1987):バックグラウンドオゾンの
挙動について、京都大学環境衛生工学研究会、第9回 シンポジウム
講演論文集、176～181.

1.3.2 大気汚染現象の解析、シュミレーションに関するもの

- 1) 溝口次夫、内藤正明、内藤美紀子(1972):自動車排出ガスによる一酸
化炭素濃度の予測モデルの開発について、(1)環境技術 Vol.1, NO.7,

34～42.

- 2) 溝口次夫、内藤正明、岡本雄 (1972):自動車排出ガスによる一酸化炭素濃度の予測モデルの開発について、(2)環境技術 Vol.1, NO.11, 25～31.
- 3) 溝口次夫、小川靖、上原清(1979):自動車排出ガスシュミレーションについて、京都大学環境衛生工学研究会、第1回シンポジウム講演論文集.
- 4) 溝口次夫、落合美紀子、内藤正明、内田和隆(1979):大気汚染ポテンシャルに関する一考察、第7回 土木学会環境問題シンポジウム講演論文集、29～35.
- 5) 溝口次夫(1981):道路近辺の自動車排ガスの挙動と測定、京都大学環境衛生工学研究会、第1回シンポジウム講演論文集、29～35.

1.3.3 大気汚染成分の計測手法に関するもの

- 1) 溝口次夫、切刀正行、植弘澄子(1980):大気汚染の簡易測定法 国公研調査報告、B-15-80, 33～40.
- 2) 溝口次夫、植弘澄子、切刀正行(1985):環境汚染成分モニタリング装置の問題点に関する研究、環境科学研究報告、B251, R-15-8, 69～74.
- 3) 坂本和彦、溝口次夫(1986):エアロゾル中の炭素成分の分析法とその標準化に向けて、環境技術 Vol.15, NO.9, 1～14.
- 4) 西川雅高、伊藤裕康、溝口次夫(1986):大気粒子状物質中の炭素成分の熱による分別分析法の検討、エアロゾル研究、Vol.1, NO.3, 27～33

1.3.4 有害化学物質データベース構築と検索に関するもの

- 1) Shindo, J., A. Yasuhara, H. Ito and T. Mizoguchi(1982):A new

- library search system for the identification of mass spectra. Chem. Lett., 521-524.
- 2) Yasuhara, A., J. Shindo, H. Ito and T. Mizoguchi (1983): Identification of multicomponents in mixed mass spectra by library search system. Comput. Enhanced Spectrosc., Vol. 1, No. 3, 117-123.
 - 3) 溝口次夫 (1983): 環境中の化学物質に関するデータベースシステムの開発. 国立公害研究所発表会予稿集, 37-44.
 - 4) 溝口次夫 (1983): 環境化学物質に関するデータベースシステムの開発 情報管理, 25 (11), 935-938.
 - 5) Yasuhara, A., T. Mizoguchi, K. Fuwa, S. Nakayama and T. Ishiguro (1984): Identification of odorous compounds on air and gas chromatography mass spectrometry and library search system. Chemosphere, 13, 469-482.
 - 6) 溝口次夫、児玉剛 (1984): 化学物質分析法に使用されている用語の共通化、情報管理、 Vol. 27, no5, 403~409.
 - 7) 安原昭夫、溝口次夫 (1984): 環境中の化学物質に関するデータベースシステムおよび検索システムの開発 水質汚濁研究、Vol. 7, N03, 7, 319-326.
 - 8) 溝口次夫、伊藤裕康、安原昭夫、新藤純子 (1985): マススペクトルの収集と検索システム、文部省「環境科学」研究報告集、B-234-R 50-1, 13-16.
 - 9) Yasuhara, A., J. Shindo, H. Ito, T. Mizoguchi and K. Fuwa (1985): Computer-assisted library search system for identification of unknown mass spectra. Anal. Chim. Acta, 171, 89-100.
 - 10) 溝口次夫、安原昭夫、伊藤裕康、新藤純子 (1986): GC/MS スペク

トル検索システムに関する研究、国公研研究報告、R-86-86, 1-108.

- 11) 溝口次夫(1987):化学物質検索のためのデータベース、産業公害、
Vol. 23, NO. 8, 16~21.

第1編 大気汚染成分の予測と評価に関する研究

第2章 バックグラウンドオゾンの挙動に関する研究

2.1 グローバルスケールにおけるオゾンの動態

2.1.1 はじめに

成層圏に存在するオゾンは太陽からの紫外線を吸収して、地上へ到達する紫外線量をコントロールしている。これによって地球上の人類、動植物の安全が保護されている。最近、地上からの人為汚染の影響が成層圏にまで及びオゾン層の破壊が懸念されている。

クロロフルオロカーボン(CFCs)は工業薬品として極めて有用な物質であり、しかも、対流圏では安定で、不活性な物質であるため、最近まで、環境汚染の観点からも安全性の高い物質として、他の有害化学物質の代替品として、用途を広げ、先端技術産業の進展と共にその種類、量とも飛躍的に増大している。ところが、CFCsは成層圏へ移流した後、太陽からの強い紫外線によって分解し、成層圏オゾンと反応して、オゾンの減少をもたらし、地球上への紫外線量の増加を招くことが問題になっている。

本節ではわが国の大気の清浄なバックグラウンド地点を約10カ所選定し、オゾンの長期モニタリングを行い、グローバルスケールの観点からバックグラウンドオゾンの動態を解析し、地上付近のオゾン濃度の変動を明らかにすると共にその起源の推定を試みた。

2.1.2 従来の研究

1) バックグラウンド地域におけるオゾンの測定に関するもの

大気汚染成分をグローバルな観点から研究した最初の人 は Junge であろう。彼の研究の基礎になっているのは 1950年代のデータである。^{1), 2)}したがって、今日からみれば、測定法その他の問題点がいくつかあり、オゾンについ

ても地域分布、季節変動などを考慮していない。

全地球的規模でのオゾンのモニタリングは次に紹介する NOAA のものがある。³⁾

NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Dept. of Commerce)の GMCC(Geophysical Monitoring for Climate Change)プロジェクトでは北半球 2地点 (Barrow, Mauna Loa)、南半球 2地点 (Samoa, South Pole) において気候変動に関する要因をいくつか長期間連続してモニタリングしているが、その中に地上オゾンの測定も含まれている。北半球では1973年からアラスカのBarrow及びハワイのMauna Loa で既に10年以上、南半球でも1975年から太平洋上のSamoa 及びSouth Poleでの測定値が得られている。それによると、それぞれほぼ同様の年変化パターンを示しているが、ピークの位置が異なっている。すなわち、Barrowでは 12～1月、Mauna Loaでは3～4月、南半球のSamoa, South Poleでは7月頃に最大値を示している。また、濃度の平均値、最大値はともに北半球 2地点の方が南半球の 2地点よりも高くなっている。その原因及びピークを示す時期が異なる理由については、まだ明らかにされていない。

忠鉢は1982年南極昭和基地において一年間地上のオゾン濃度を測定しているが、GMCCのSouth Poleでの同時期の測定値と年変化、平均濃度ともよく一致している。^{4), 5)} 南極での測定値が真冬に高濃度を示していることから、その起源は成層圏であると推定される。

Singh らは、1974～76年にかけてアメリカ大陸北部地域11地点、ハワイ州Mauna Loa及び西ドイツのZugspitzeの計13地点（航空機測定の分も入れるとさらに数地点増加する）において地上のオゾン濃度を測定している。^{6)～8)}

一方、わが国におけるバックグラウンドオゾンの測定はすべて短期間であるが、河村らによる綾里、乗鞍岳、南鳥島、および父島、村尾らの大雪山旭

岳、全国公害研協議会の秋田県南由利原、新潟県浅草岳、長野県奥志賀高原、石川県白山麓、および京都府芦生、瀧らによる東支那海海上および筆者らの三陸町、萩形ダム、黒部湖、矢木沢ダム、高野町などの測定値がある。

成層圏からの高濃度の直接の地上への影響と推定される例は、西ドイツアルプス山麓の Zugspitze およびアメリカ カリフォルニア州の Santa Rosa の測定値などがある。

2) 成層圏オゾンの降下に関するもの

成層圏オゾンに関する研究は気象の分野では古くから行われており、成層圏オゾンの対流圏への下降のメカニズム、対流圏上部から下部への移流、バックグラウンドオゾン濃度の測定に関するものなど数多くある。

Reed と Danielsen は成層圏オゾンは圏界面とそれに伴う前線によって対流圏へ侵入するものとし、力学的モデルを提案している。^{9), 10)}

Johnson らは成層圏オゾンが対流圏へ移流するメカニズムを航空機観測によって確かめている。¹¹⁾ 成層圏からのオゾンの下降はジェット気流に伴う前線後面への下降流によるものとし、また、対流圏上部から下部への移流について四つのタイプがあるとして模式図で示している。

Reiter は地上付近でのバックグラウンドオゾンの寄与を成層圏のマスバランスサイクルと地上への ^{90}Sr の降下量とから計算し、両者の評価がよく一致していることから、成層圏起源のオゾン量が地上で相当の量を占めることを示唆している。^{12), 13)}

Hoffer らは、1969～79 年にかけて合衆国南西部の砂漠地帯においてオゾンの測定を行っている。高気圧に伴って、オゾン濃度が高くなることを示しているが、対流圏内での移流も考えられるので、成層圏起源とは結論できていない。^{14), 15)}

成層圏オゾンの地表濃度への寄与を考えると、問題となるのは、その混合プロセスの時間スケールである。

混合プロセスのうち、“Hadley Cell”（赤道で上昇、中緯度で下降する南北方向の大気大循環）内の循環による混合は数週間のスケールで起こるとされている。一方、乱流混合によるプロセスは、それに比べて急速で、特に、ジェット気流を伴う寒冷前線によって生じる混合は、数時間のスケールで起こるとされている。^{16), 17)}

ジェット気流を伴う寒冷前線の後面での急速な沈降によって、高濃度が生じた例として、前述した Singh, Reiter や Chung, Derwentらの報告がある。^{18), 19)} これらの例では、いずれも 200ppb 程度の極めて高いオゾン濃度が測定されているが、その継続時間は、後述する高気圧性の沈降に比べて短く、高々数時間である。Reiterが Zugspitze で1975年1月に記録している約 200 ppb のオゾンは、同時に測定している ^7Be の挙動からも成層圏起源であると推定している。

一方、Wolffらは、成層圏オゾンの地表濃度への寄与を確認する目的で、 ^7Be 濃度とオゾン濃度との相関をとり、田園地域で有意な結果を得たが、そこで、成層圏オゾンの地表オゾン濃度への寄与が、寒冷前線の後面でなく、寒冷前線を背後にひかえた高気圧化学反応によって生成すると考えられていたため、その機構に興味を持たれたが、寒冷前線後面での沈降よりも、時間スケールの大きいものとして説明している。²⁰⁾

また、Harthornらは、テキサス州において、州規模のオゾン濃度上昇が寒冷前線通過後の高気圧下で起こっていることを確認している。²¹⁾

2.1.3 バックグラウンドオゾンの長期モニタリング

1) 成層圏オゾンの測定法

成層圏のオゾン量あるいはオゾンの鉛直分布を観測する方法にはドブソン法、ウンケル法、ケミカルゾンデ法、ライダーおよび人工衛星による方法がある。

このうち、ドブソン分光々度計を中心とした観測が WMO (World Meteorological organization) のオゾン全量ネットワークによって、北半球、南半球併せて 135地点で行われている。古いところでは約30年間の観測の歴史をもっている。ドブソン法およびウンケル法によるオゾンは本来地上から成層圏までのオゾン全量の測定値として求まるものであり、その空間分布に関する値は精度がよい。オゾンゾンデによる観測は対流圏から成層圏約30までの鉛直分布の測定が可能である。世界各国の気象機関ではWMO のネットワーク地点を中心にオゾンゾンデによる観測を行っているが、連続観測には適さない方法であるため、全地球的な観測データはあまり得られていない。しかし、現在、用いられている測定法の中では精度が良い。人工衛星によるオゾンの空間分布濃度の観測は全地球的に1980年代からNASA(National Aeronautics and Space Administration) によって行われている。また、オゾンライダーによる観測はまだ試験段階ではあるが、西ドイツ、フランス、アメリカなどで行われている。わが国では九州大学で研究されている。成層圏オゾン測定法の特徴を方法別に表 2-1に分類した。

2) 地上オゾンの測定法

オゾンの自動測定法には化学発光法、紫外線吸収法、よう化カリウム法などがある。よう化カリウム法はオゾン以外の酸化性成分も含まれるオキシダントの測定法であり、大気汚染防止法に基づく光化学オキシダントの基準測定法となっているため、全国の自治体のモニタリングネットワークで 1,000 台以上が使用されている。しかし、湿式測定法であるため、試薬を必要とす

ることなど十分な維持管理が必要である。また、温度影響が大きいこと、妨害物質の多いことなど装置的にも問題がある。化学発光法および紫外線吸収法は共に乾式測定法であり、よう化カリウム法に比べて維持管理は容易である。化学発光法は感度、精度ともに優れているが、エチレングスを使用するため少し面倒である。紫外線吸収法は感度は化学発光法より悪いが、維持管理は極めて容易であり、長期間無人運転で安定したモニタリングが可能である。したがって、本研究に用いるオゾンのモニタリング装置はすべて紫外線吸収方式オゾン自動測定機とした。

3)バックグラウンドオゾンのモニタリング地点

地上のバックグラウンドオゾンをモニタリングするため、国内の人為起源汚染の影響の少ない大気の清浄な地域において、数年前からオゾンの長期モニタリングを実施している。

モニタリング地点の最北端は、北海道母子里町で最南端は奄美大島である。図 2-1に各モニタリング地点の配置図、表 2-2に各地点の緯度、経度およびモニタリング地点の高度を示した。

筑波山、国立公害研究所（筑波）は対照地点であり、人為起源汚染の影響を受けるが、その他の地点でも汚染の影響を受けるところがいくつかある。全地点同時にモニタリングを開始したのではなく、それぞれ開始時期は異なっている。最も早くからモニタリングを開始したのは八甲田山および乗鞍岳である。

2.1.4 モニタリングの結果と考察

1)年変化

モニタリング地点のうち八甲田山、乗鞍岳（昭和60年 7月から八方尾根へ

移設)、十種ヶ峰(山口県)、八溝山、および筑波山の測定結果を図 2-2に示す。各地点ともに4、5月に最大値を持ち、夏から秋にかけて最小値を示す一山型の年変化を示している。この年変化は北半球中緯度地域の特徴と考えられるが、汚染地域において、夏季に最高値を示すのと大きな相違がある。これは、大気の清浄な地域でのオゾンが成層圏由来であることを示している結果と考えられる。また、八甲田山および乗鞍岳において、4、5月に100ppbを越える高濃度が出現しているが、両地点とも、国内では最も人為起源汚染の影響が少ない地域であることから考えて、そのほとんどは成層圏からの降下と推定される。また、これらの年変化は気象庁がドブソン分光々度計によって観測している札幌、館野、鹿児島、および那覇における過去20数年間のオゾン全量の年変化とよく一致しており、地上のバックグラウンドオゾン濃度が成層圏オゾンの変動を表わす指標として利用できることを示唆している。成層圏オゾンのモニタリングが必要であると言われているが、表2-1の測定法は現在のところ、それぞれ精度、開発の程度などで問題がある。時間分解能、空間分解能ともに優れている人工衛星によるモニタリングも精度に問題があり確実ではない。地上のバックグラウンドのモニタリングはその意味でも極めて重要であると言える。

2) 日変化

八甲田山のオゾンの月平均値の日変化を図 2-3に示す。これによると大気の清浄な地域でのオゾンの日変化は極めて小さい。また、人為起源汚染の大きい地域でのオゾン(オキシダント)は通常、昼間が高く、夜間が低い日変化を示すのに対し、バックグラウンド地域では、ほとんど変化が認められない。これらの結果を次章の大気汚染レベルの評価に利用している。

2.2 オゾンの長距離輸送

2.2.1はじめに

オゾンは硫黄酸化物、窒素酸化物などの汚染成分と異なり、人為起源汚染の影響の及ばない大気的清浄な地域においてもかなりの濃度を示す。バックグラウンド地域におけるオゾンの大部分は成層圏由来と考えられている。光化学オキシダント等の人為起源汚染物質の移流の範囲は汚染源の大きさ、地形、気象条件により異なる。

本節では八溝山、筑波山および国立公害研究所でのオゾンモニタリングデータを用いて南関東地域からの人為起源による光化学オゾンの北関東地域への移流の現象を解析した。

2.2.2 使用したデータ等

解析に用いたデータは八溝山、筑波山および国立公害研究所においてモニタリングしたオゾン濃度（1時間値）および気象庁が観測している関東地方のアメダスステーションからの風向、風速である。

八溝山、筑波山、および国公研から東京都の中心部までの距離はそれぞれ約150km、75km および 55kmである。

2.2.3 結果と考察

図 2-4に八溝山における1986年1～12月のオゾン濃度の時系列変化を示す。図によるとオゾン濃度は1、2月は 40ppb程度でほとんど変動がない。3、4月は 40ppbをやや上回る濃度であるが少し変動している。5月から6月中旬までは3、4月とほぼ同様であるが、6月中旬から7月にかけて平均値が25ppb程度と低くなる。7月下旬から8月下旬までは日変動の明確な日が多くなる。9月からまた徐々に変動が小さくなり、平均濃度も20数ppbと低くなっている。7

月30, 31日の八溝山および筑波山のオゾンの日変化を図 2-5に示す。この期間はいずれも南風が卓越しているときである。図 2-6にこの期間のアメダスステーションにおける風向、風速から求めた関東地方の風系の例を示す。図 2-5に示されるように、筑波山におけるオゾン濃度の変動と数時間遅れでの八溝山のオゾン濃度がよく一致していることが分かる。7月30, 31日の筑波山頂での風向、風速から、自由大気中の風速に変換 $\{ (\mu_f = 1/0.69 \mu_T) \}$ (μ_f : 自由大気中 900mbの風速m/s、 μ_T : 筑波山頂の風速m/s) した後、筑波山を基準 (0)にして、オゾンを含む気流が八溝山まで到達する時間を流跡線解析で求めたものを図2-7 に示す。これによると、7月30日は約3時間、7月31日は約4時間で八溝山へ到達しており図 2-5の日変化の遅れとよく一致している。図2-8に筑波山のオゾン濃度と3~5 時間後の八溝山のオゾン濃度の関係を示す。1986年7月29日 国立公害研究所と筑波山頂のオゾン濃度を図 2-9に示す。この日は13時と17時の(国公研において) 2度ピークのある珍しい変化を示しているが、筑波山でもそれぞれ2時間遅れでピークを2つ示している。この時の筑波山の風向、風速からの流跡線解析によるオゾンの移動時間は 2時間で20 であり、図2-9 とよく一致している。

表 2-1 成層圏オゾン測定法の特徴比較

測 定 法	距離分解能	時間的空間連続性	精度	50kmまでの測定可能性
レーザーレーダー	○	○	○	○
ドブソン分光法	×	○	○	○
ウンケル法	△	△	×	○
ケミカルゾンデ	○	×	○	×
人工衛星	△	○	△	○

表 2-2 オゾンモニタリング地点の概要

地 点	緯 度 (N)	経 度 (E)	高 度
母 子 里	44° 15′	142° 15′	280m
六ヶ所村	40° 57′ 00″	141° 22′ 00″	2m
八甲田山	40° 41′ 42″	140° 51′ 44″	1,324m
八溝山	36° 55′ 37″	140° 16′ 35″	900m
筑波山	36° 13′ 22″	140° 06′ 06″	869m
八方尾根	36° 41′ 63″	137° 48′ 13″	1,840m
乗鞍岳	36° 07′	137° 33′ 19″	2,876m
大台ヶ原	34° 13′ 48″	136° 11′ 00″	1,006m
十種ヶ峰	34° 27′ 00″	131° 41′ 42″	530m
三郡山	33° 33′ 09″	130° 35′ 09″	920m
奄美大島	28° 23′ 24″	129° 33′ 08″	298m

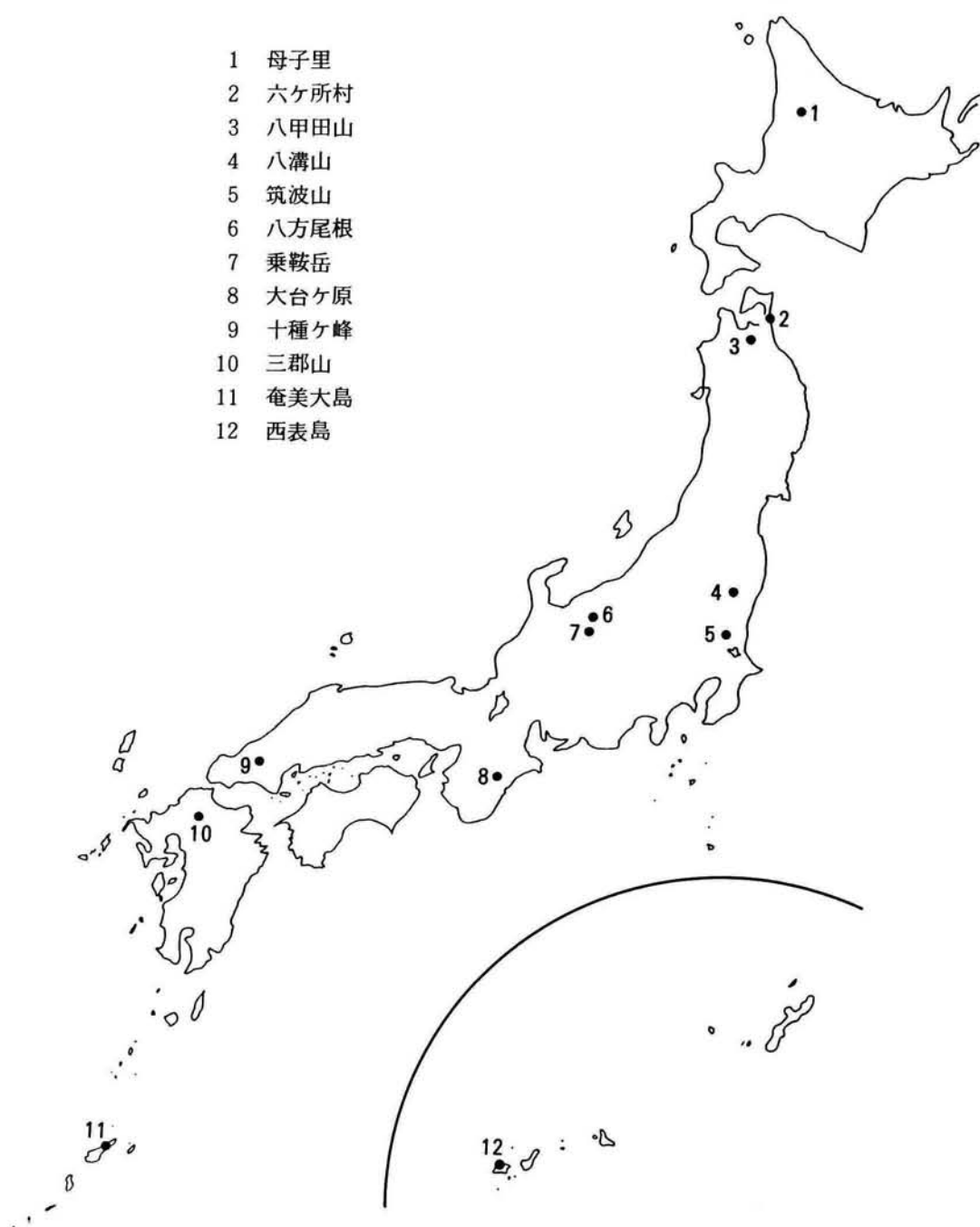


図 2-1 オゾンモニタリング地点

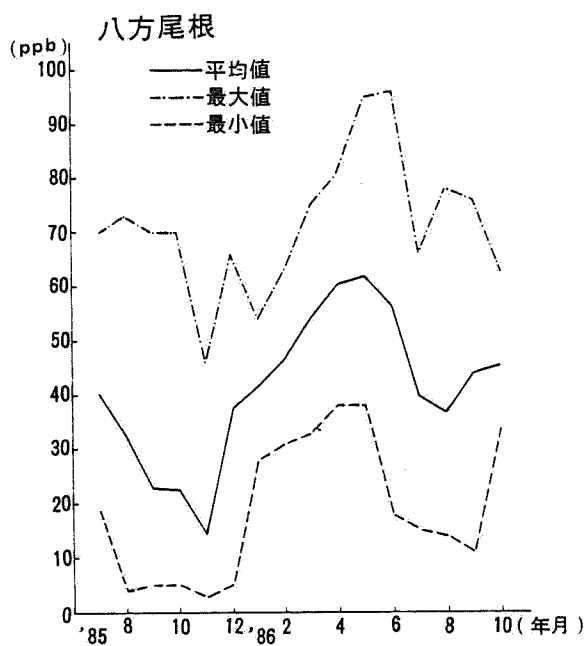
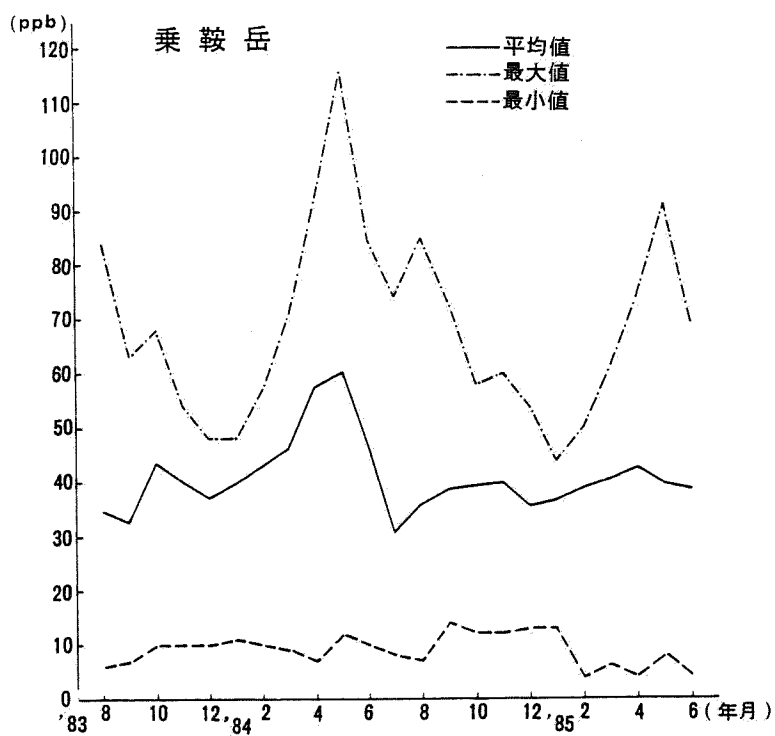


図 2-2 オゾン濃度の年変化

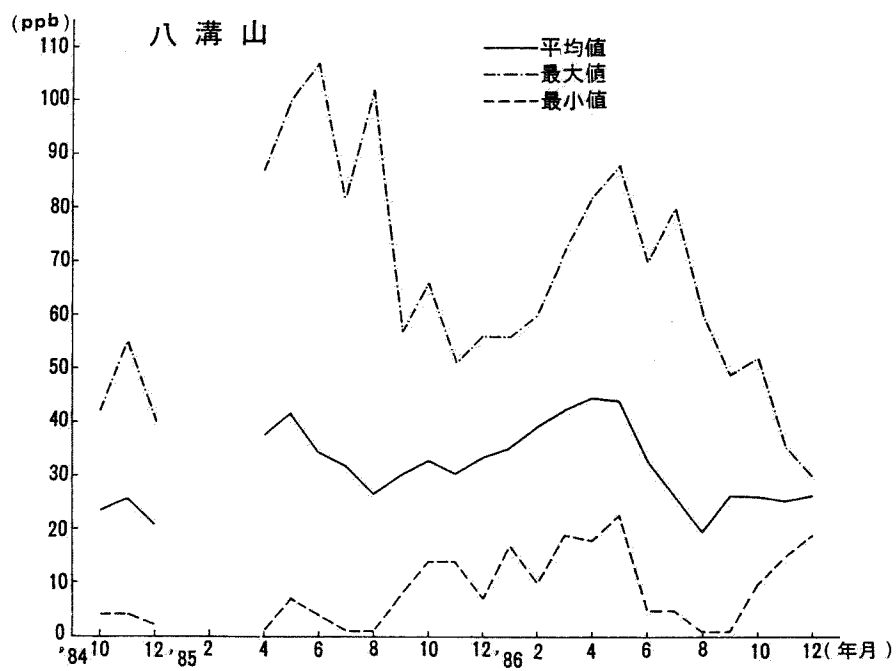
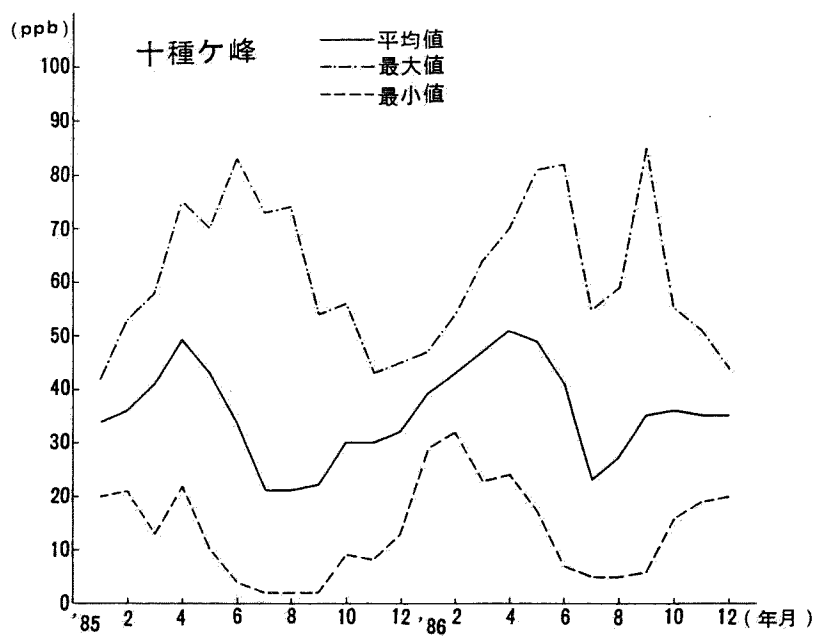


図 2-2 オゾン濃度の年変化

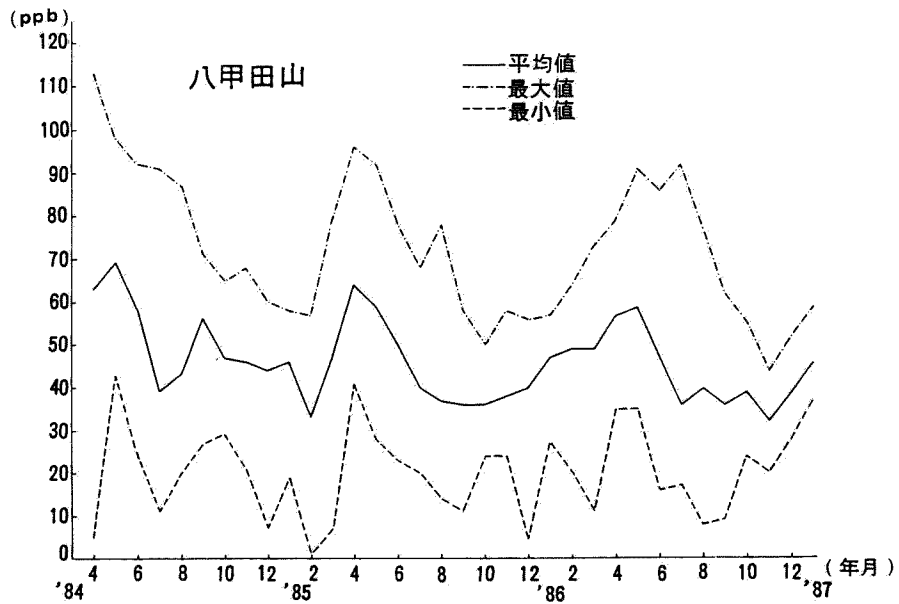
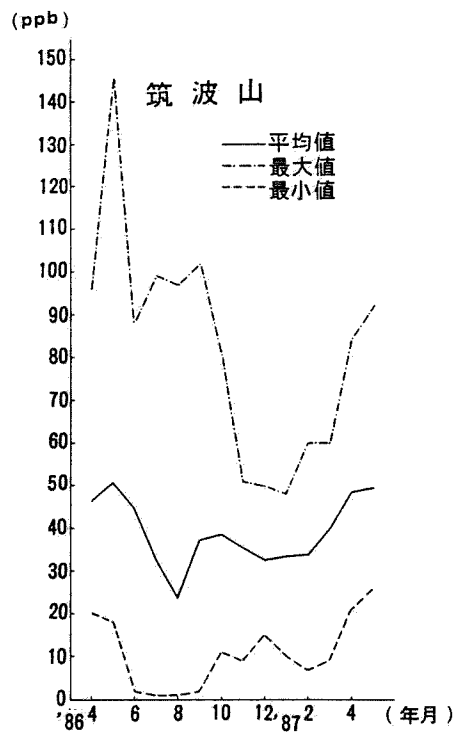


図 2-2 オゾン濃度の年変化

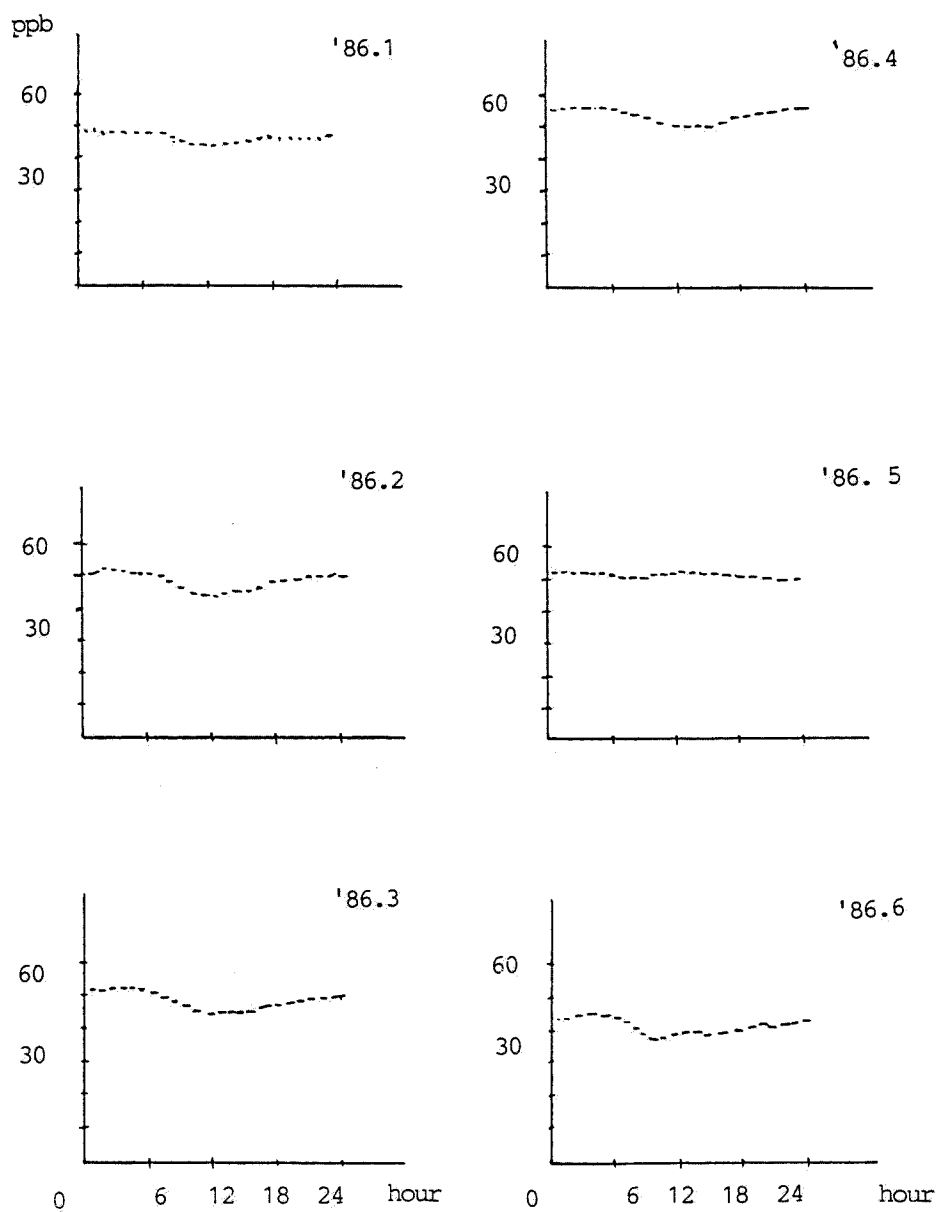


図 2-3 オゾン濃度の日変化

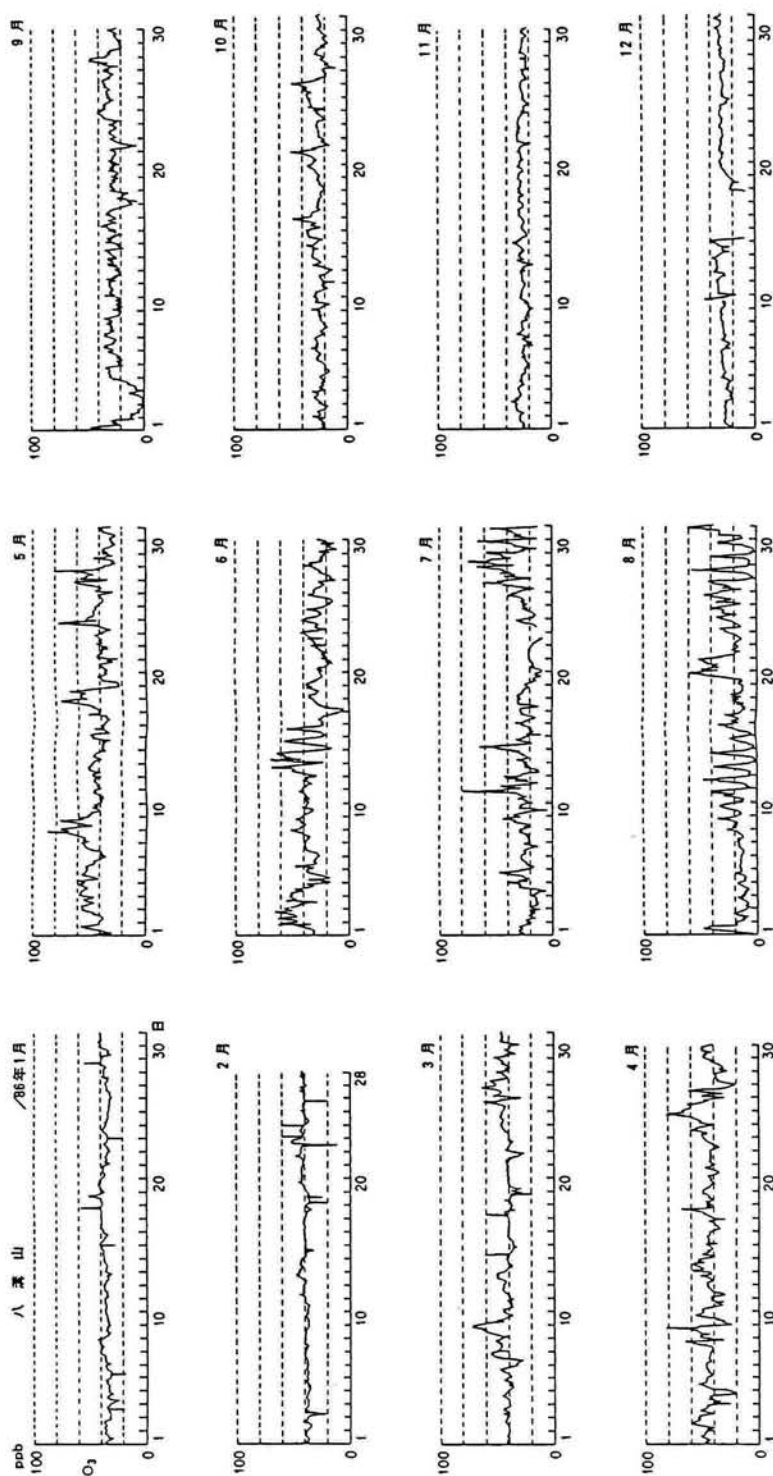


図 2-4 八溝山におけるオゾン濃度

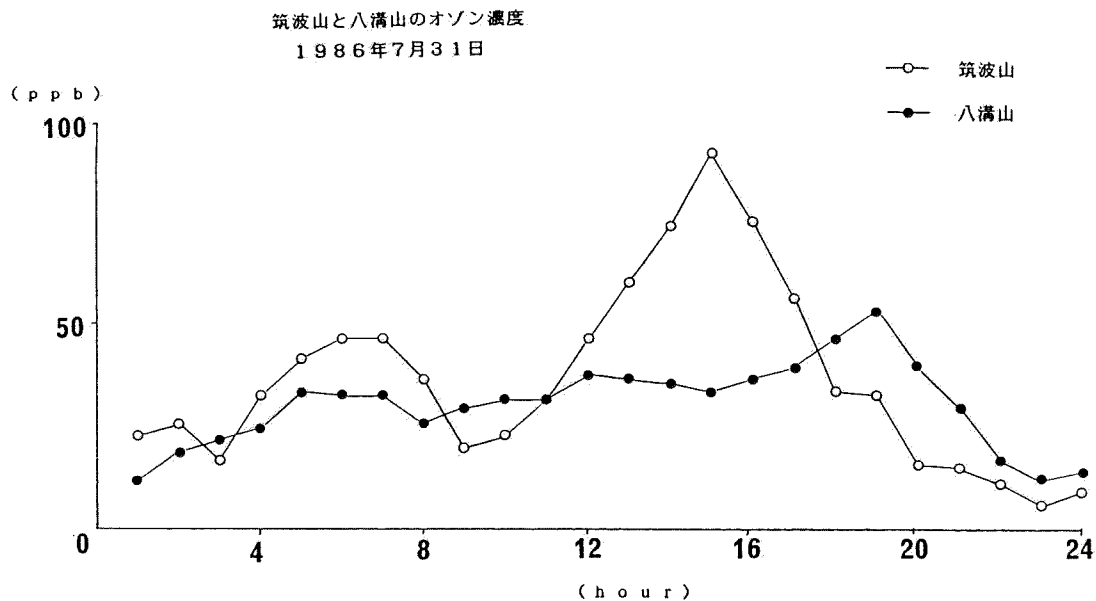
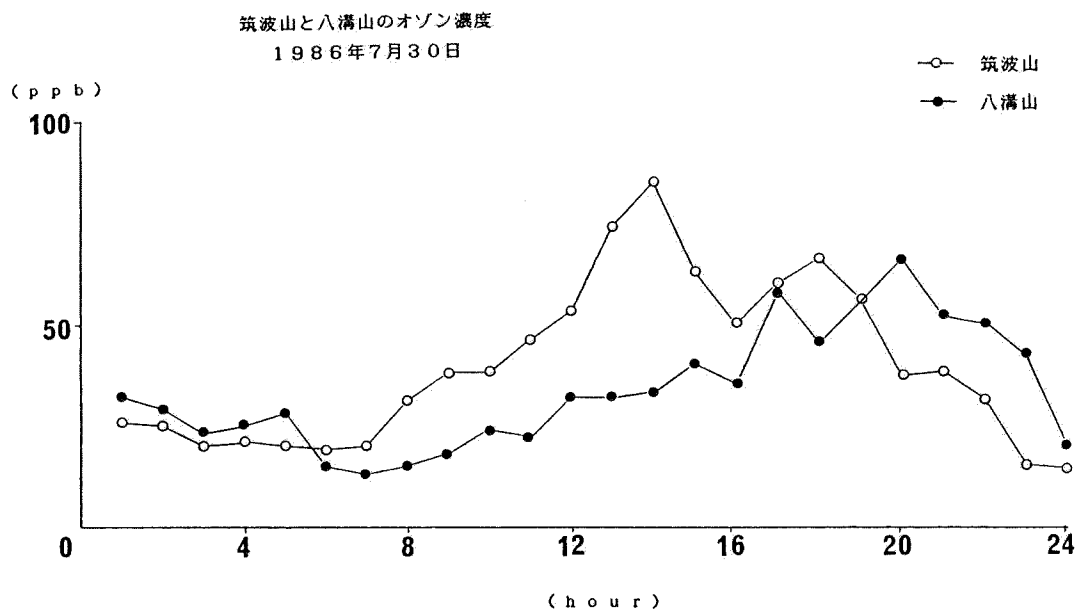
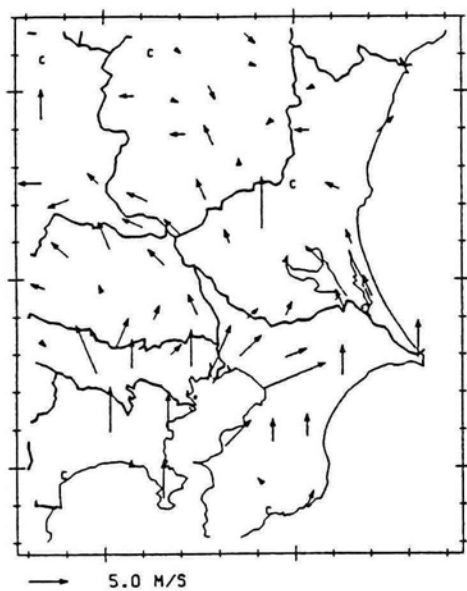


図 2-5 オゾン濃度の日変化

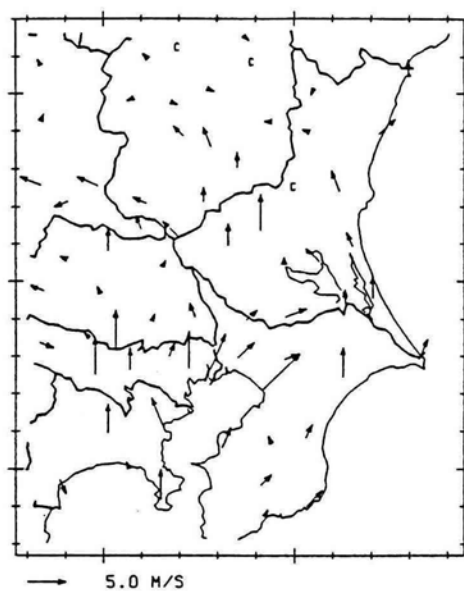
WIND DATA

DATE=860730 TIME=17:00 JST



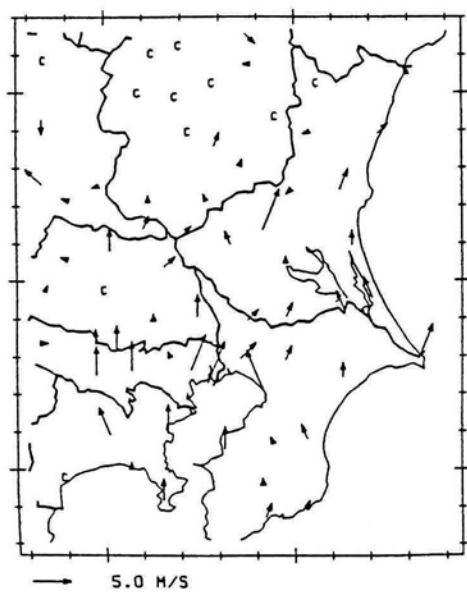
WIND DATA

DATE=860730 TIME=18:00 JST



WIND DATA

DATE=860730 TIME=19:00 JST



WIND DATA

DATE=860730 TIME=20:00 JST

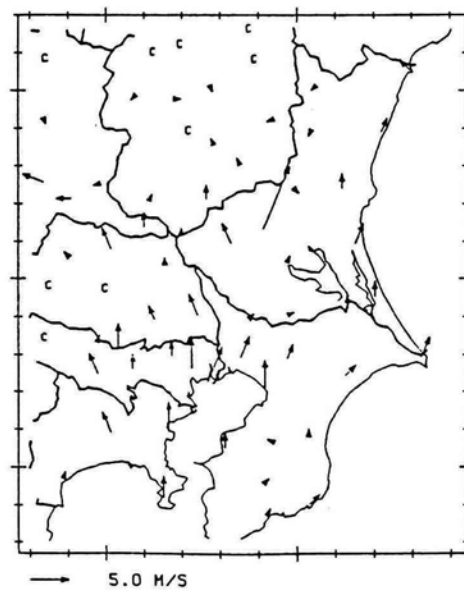


図 2-6 関東地方の風系（昭和61年7月30日17～20時）

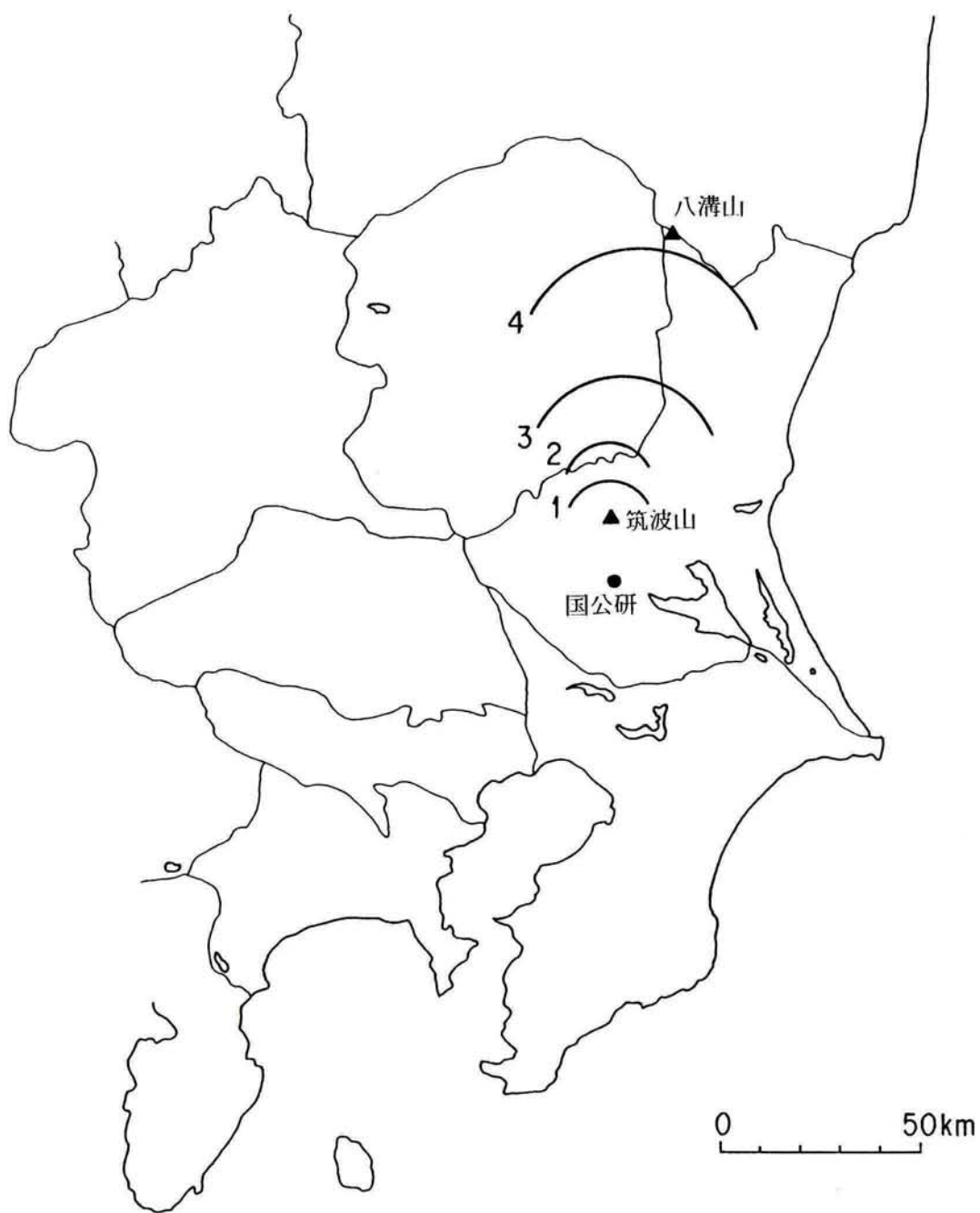


図 2-7 筑波山から八溝山への気流の移動（昭和61年 7 月31日）

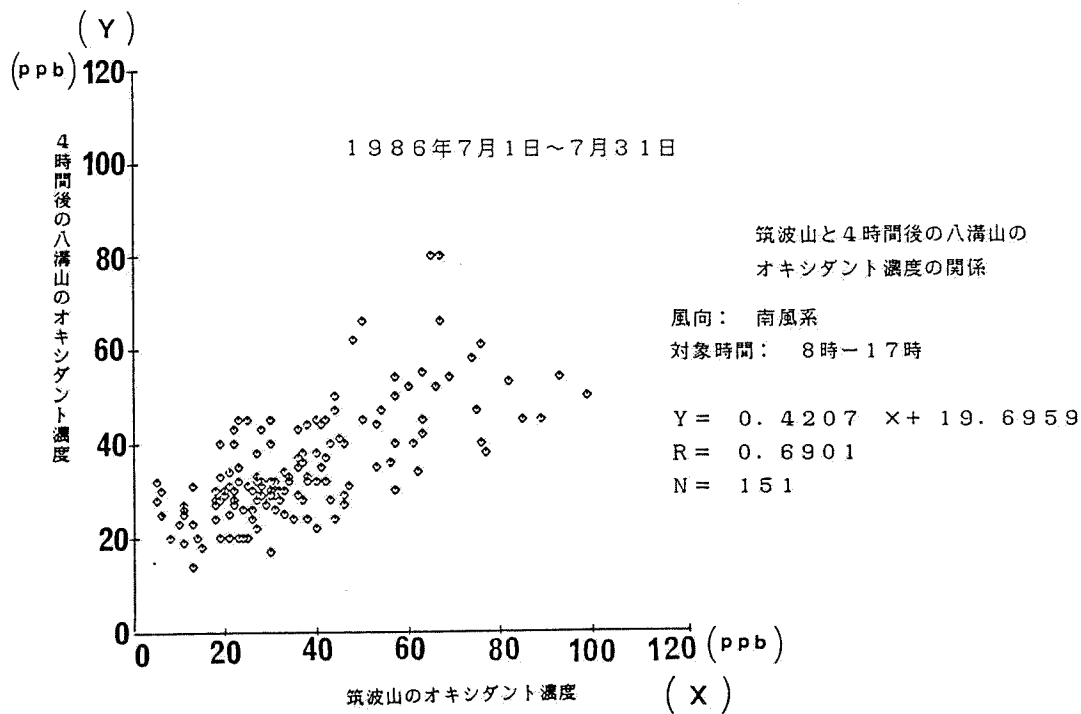


図 2-8 時間遅れによる筑波山と八溝山との
オゾン濃度の関係

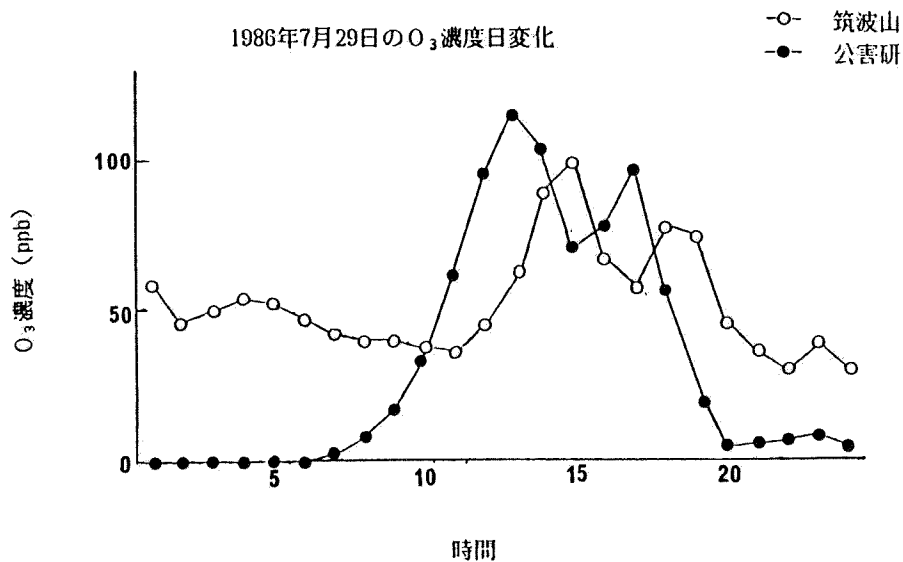


図 2-9 国公研と筑波山のオゾン濃度の日変化

第3章 バックグラウンド大気質レベルの評価のための新しい指標の提案

3.1 はじめに

従来から大気汚染の指標として種々のものが提案されているが最近、地球規模の環境汚染の重要性が認識され、バックグラウンド地域の大気汚染レベルを的確に評価しうる指標を作成する必要性が生じている。

大気汚染成分として、従来から重要視されている亜硫酸ガス、窒素酸化物など工場、自動車などから排出される代表的な人為起源汚染物質は、もちろん、それら自身の濃度あるいは、それらの相加平均、相乗平均などの複合汚染指標がその地域の大気汚染レベルを表現している。しかし、亜硫酸ガス、窒素酸化物などの濃度は非汚染地域においては、最新の測定機でも検出困難なレベルであるためそれらの地域での指標とはなり得ない。過去数年間実施したわが国の非汚染地域、例えば、三陸海岸、中部山岳地域などの亜硫酸ガス、窒素酸化物などの濃度は検出限界付近であった。また、太平洋、日本海上の離島などはさらに清浄な地域と考えられる。したがって、大気の清浄な地域における大気汚染レベルを的確に評価するための新しい指標を選定する必要がある。

本章では非汚染地域の大気汚染レベルを評価するための新しい指標を見出し、その計数化を行うことを目的とした。

3.2 低濃度レベル評価のための指標選定の基本的な考え方

ここで目的とする非汚染地域の大気汚染レベルを評価できる指標を見いだすに当たって基本的に次の考え方によった。

- 1) 単一成分で指標となること
- 2) サンプルング及び分析ができるだけ容易な成分であること
- 3) 広い範囲の代表性をもつ指標であること

4) 計数化が行える指標であること

これまでに、このような目的で検討されている指標には次のようなものがある。

1) 大気エアロゾル中の元素状炭素 (Cae) と有機系炭素 (Cao) の比率¹⁾

2) 大気エアロゾルの粒径分布 (FPMとCPMの比率)

3) 降雨中の成分濃度^{2), 3)}

4) 植物指標 (あさがお、きんもくせいなど)

このうち、1)、2)は測定が容易ではなく、4)は計数化が困難なため、ここでは、対象から除外した。

サンプリングの簡便性などからPbO₂法による硫黄酸化物、降下ばいじんなども指標として考えられるが、ここでは、さらに精度の高いものを選定することとした。

種々の指標を検討したが、次の項目を有効な指標候補としての条件を満たすものとして見出した。

1) オゾンの日変動係数

2) エアロゾル中の特定元素の濃度

3.3 指標成分とその解析

3.3.1 オゾン (オキシダント) の日変動係数

オゾン (O₃) は亜酸化窒素 (N₂O)、メタン (CH₄)、アンモニア (NH₃) などとともに、非汚染地域においても、ほぼ一定の濃度を示す成分の一つである。しかもN₂O、CH₄などと異なり、大気汚染物質としても、都市部とその周辺においては、夏季の光化学スモッグの原因物質として重要視されている。

オゾン (オキシダント) は汚染地域においては昼間、紫外線の存在で窒素酸化物 (NO_x) と炭化水素類 (HC_s) などとの光化学反応によって二次生成物とし

て増加するが、夜間は太陽エネルギーの供給が途絶えるため、二次生成物としては生成されなくなる。逆に、 NO_x , SO_x , エアロゾルなどの汚染物質との反応などによって消滅する。したがって、オゾン（オキシダント）濃度は汚染地域では一般には、昼間に高く、夜間に低い一山型の日変動パターンを示す。一方、 NO_x , HC , SO_x などの汚染成分が少ない非汚染地域においては昼間の二次生成物としての発生も極めて少なく、夜間も反応する汚染物質が少ないため、そのための消滅量も小さくなる。植物、地表面などへの吸着による消滅だけとなる。したがって、大気の清浄なバックグラウンド地域ほど、日変動が小さいと言える。以上をまとめるとオゾン（オキシダント）の環境中でのマスバランスは次式で表せる。

$$\left[\begin{array}{c} \text{対象とする環境中} \\ \text{のオゾン濃度} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{成層圏由来} \\ \text{のオゾン} \end{array} + \begin{array}{c} \text{対流圏で発生} \\ \text{したオゾン} \end{array} \right] \times$$

$$\left[\begin{array}{c} 1 - \left(\begin{array}{c} \text{対流圏で反応により} \\ \text{消滅するオゾン} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{対流圏で移流、拡散に} \\ \text{より希釈されるオゾン} \end{array} \right) \\ - \left(\begin{array}{c} \text{地表面、植物等に} \\ \text{吸着されるオゾン} \end{array} \right) \end{array} \right] \quad (3-1)$$

(3-1) 式を表現している例として、わが国のバックグラウンド地域の代表地点として選んだ八甲田山山頂付近におけるオゾン濃度の日変化と人為汚染の影響の大きい大阪府下の八尾保健所におけるオキシダント濃度の日変化を図3-1に示す。

(3-1) 式からオゾン（オキシダント）濃度の日変動が大きい地方ほど大気汚染が大きい地点と考えられるが、その評価モデルとして (3-2) 式を構築した。⁴⁾

$$PL = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\sigma_i}{\mu_i} \right) \quad (3-2)$$

ここで、PL：大気汚染指標

n：測定日数

σ_i ：標準偏差

μ_i ：オゾン濃度の日平均値

我が国の非汚染地域と推定される各地点で測定されたオゾン（オキシダント）濃度から (3-2) 式によって求めた PL 値を表 3-1 に示す。また、PL 値が大気汚染レベルを的確に評価しうるかどうかを判断するために、同時期に SO_2 、 NO_2 の測定データのあるところはそれぞれのその間の平均値を同時に記載した。 SO_2 、 NO_2 それぞれの平均値及び複合汚染値としてそれらの平均値をそれぞれの環境基準値で除して標準化した後、相加平均した値 $MP1 = 1/2 \left(\frac{SO_2 + NO_2}{40} \right)$ を大気汚染レベルを表現していると考え、PL 値との相関係数及び回帰直線を求めた。その結果を表 3-2 及び図 3-2 に示す。これによると、相関係数はいずれの場合も 0.9 以上あり、特に、 NO_2 との相関係数は 0.95 を越えている。

この結果から、PL 値は大気汚染レベルを評価する指標として極めて有効であるとの結論を得た。

3.3.2 エアロゾル中の特定元素

1) 成分分析法

大気エアロゾルの成分分析法には現在次のようなものがある。

1) 放射化分析法

- 2) PIXE法
- 3) 原子吸光光度法
- 4) けい光X線分析法
- 5) プラズマ発光分光分析法
- 6) イオンクロマトグラフ法
- 7) 元素分析法

このうち、放射化分析法は少量のサンプルで多元素同時に分析できるため、環境大気中のエアロゾルの元素分析によく用いられている。しかし、原子炉による試料の照射の問題も含めて、簡単に利用できない。また、得られた測定データの処理等もかなり習熟する必要がある。またPIXE法も現状では放射化分析法と同様の問題がある。

原子吸光光度法は最も普通に用いられている分析手法であるが、前処理に時間がかかることなどの問題がある。けい光X線分析法は多元素同時分析が可能であるが、一般に感度はあまりよくない。しかし非破壊分析法であること、前処理が容易であるなどの利点を有している。

プラズマ発光分析法はやはり多元素同時分析法であり、感度もよいが原子吸光光度法と同様に前処理が面倒である。

イオンクロマトグラフ法は陰イオン (SO_4 , NO_3 , NO_2 , Cl など) 及び陽イオン (NH_4 , Na , Ca^{2+} など) の同時分析が可能な分析法である。また、前処理も比較的簡単であり、ほとんどの分析機関で使用されている。

元素分析法は主として、C, H, N の分析に用いられ、エアロゾル中の炭素成分の分析などに用いられている。

以上の分析法の中から、ここでは、前処理に時間を必要としないという利点をもつ、けい光X線分析法で感度のよい元素中から指標成分を選定することを試みた。

2) 対象とする元素及び使用データ

けい光X線分析法で比較的感度のよい元素の中から、人為起源による元素として、Cu, Fe, Mn, Zn, V を選定し、これらの元素の汚染レベル指標としての評価を次のデータによって解析した。

全国の自治体が大気汚染防止法に基づいて行っている大気汚染の常時測定ステーションの測定値を、環境庁が毎年「一般環境大気測定局測定結果報告」にまとめているが、その中から国設ステーション10地点(図3-3)を選び、その測定データを解析した。⁵⁾

使用したデータは昭和56年度～58年度までの3か年間の測定値で、項目はSO₂, NO_x (NO+NO₂), SPM (浮遊粒子状物質) 及びSPM中の金属成分 (Cu, Fe, Mn, Zn及びV) の分析結果である(ただし、ここでの金属成分の分析結果は放射化分析法によって得られた値である)。

大気汚染レベルの指標として、SO₂, NO_x 及びSPMそれぞれの平均値、及びそれらの複合汚染の指標として、それぞれの平均値を環境基準値で除して(ただし、NO_xはNO₂+NOとして50ppbとした)標準化した後、相加平均した値 MP2 を(3-3)式で求めた。

$$MP2 = \frac{1}{3} \left(\frac{SPM}{100} + \frac{SO_2}{40} + \frac{NO_x}{50} \right) \quad (3-3)$$

ここで、SPM:浮遊粒子状物質 (μg/m³)

SO₂:二酸化硫黄濃度 (ppb)

NO_x:一酸化窒素+二酸化窒素濃度 (NO+NO₂) (ppb)

3) 解析結果とその考察

SO₂, NO_x, SPMそれぞれの月平均値とSPM Cu, Fe, Mn, V及びZnの月平均との相関分析の結果は表3-3の通りである。また、それぞれの散布図は図3-4の通り

である。次にMP2値とCu, Fe, Mn, V, Znとの相関分析の結果は表3-4の通りである。また、その散布図は図3-5の通りである。

以上の結果からエアロゾル中のバナジウム(V)がもっとも相関の高い元素であることが判明した。

3.4 要約

大気の清浄な地域の汚染レベルを評価するための指標成分として、オゾンの日変動係数と大気エアロゾル中の金属元素を選定した。

オゾンの日変動係数は国内の15地点および南極昭和基地の測定データを解析して極めて有効な指標成分であることを確認した。大気エアロゾル中の金属成分のうちCu、Fe、Mn、Zn、Vを選んで国設ステーションの測定データを解析した結果、Vが有効な指標成分として認められた。

今回、検討した指標成分のほかに、 $\text{N}_2\text{O}^{(6)}$ 、 CH_4 、雨水中の成分とその変動、イオンクロマトによる測定成分なども有力な候補と考えられる。

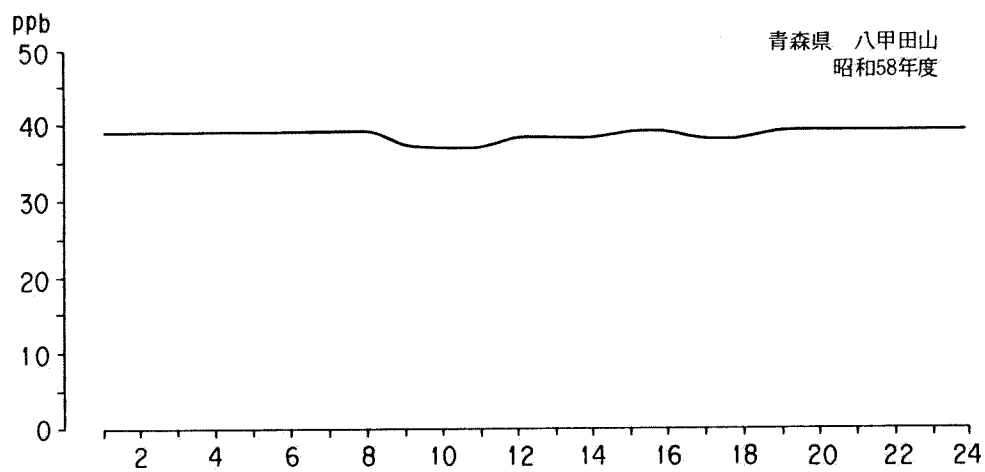
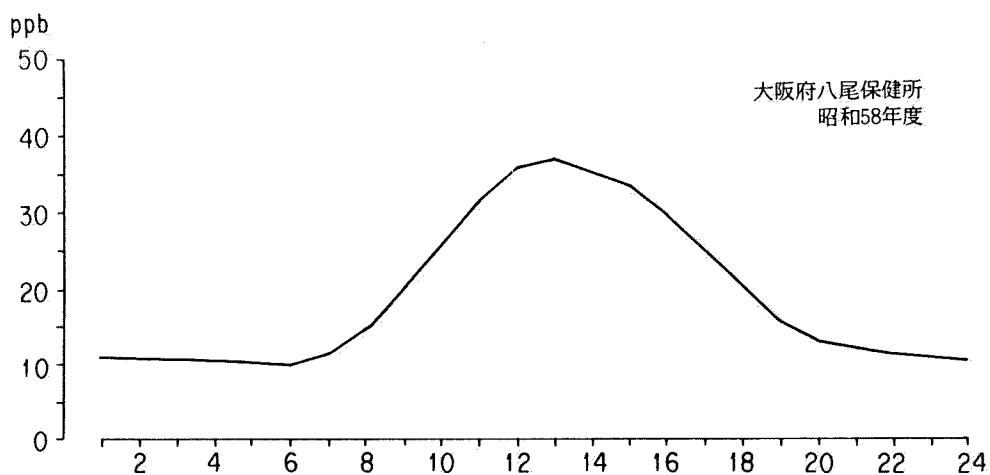


図 3-1 オゾン（オキシダント）濃度の日変化

表 3-1 各地点のオゾン（オキシダント）濃度とPL値

(単位：PPb)

区 分	項目 測定地点	測 定 期 間	オゾン（オキシダント）濃度					二酸化硫黄濃度		二酸化窒素濃度	
			最大値	最小値	平均値	σ n	PL	平均値	平均値		
I	岩手県三陸町	1980.10. 8～11	52	12.5	36.1	5.80	16	1.2	(1.5)		
	茨城県緒川村	1980.11.17～21	33	2	13	8.42	65	4.2	4.2		
	八溝山	1981. 6.29～7.6	60	15	31.4	8.45	27	—	—		
	黒部ダムサイト	1981. 8.17～21	48	13	28.9	8.57	30	3.0	—		
	萩形ダムサイト	1981.10. 6～ 9	48	10	28.0	11.20	40	(12.2)	1.6		
	矢木沢ダムサイト	1982. 7.26～30	44.0	7.0	26.3	8.67	33	(3.6)	(5.0)		
	広島県高野町	1982. 7.13～8.11	49	6	24.1	7.59	32	2.1	2.2		
	茨城県筑波	1981. 9.27～30	39.0	2.0	18.0	12.40	69	7	10		
II	大阪市東成区	1979. 6. 9 ～13	47.6	1.0	16.0	17.80	111	13.9	33.3		
	大阪府池田市	1983. 4. ～1984.3	170	0	28.8	16.5	57	5	13		
	大阪府八尾市	〃	210	0	18.8	16.1	86	9	28		
	大阪府堺市	〃	123	0	21.7	16.5	76	7	22		
	大雪山	1981. 4.19～28	87	35	55.5	5.2	10	—	—		
	南極昭和基地	1982. 3.18～24	27	23	24.4	0.66	3	—	—		
	八甲田山	1983. 4 ～1984.3	113	2	44.7	2.6	5	—	—		
	乗鞍岳	1983. 7 ～1984.3	90	5	46.3	2.4	8	—	—		

注 1) 区分Iは筆者らの測定データ。区分IIは他からの入手データである。

2) 萩形ダムサイトのSO₂濃度は自然起源によるものと思われる。

3) 矢木沢ダムサイトのSO₂, NO₂濃度は局所的な人為起源の影響を受けている。

表 3-2 PL値と各汚染物質との相関、分析結果

Y	X	相関係数	回帰直線
二酸化硫黄濃度	PL 値	0.9	$y = 0.363x - 8.98$
二酸化窒素濃度		0.956	$y = 0.126x - 1.75$
MP1 値		0.928	$y = 1.22x - 26.8$

表 3-3 対象元素とSO₂、NO_x、SPM との相関分析結果

Y 軸	X 軸	相関係数	回帰直線
浮遊粒子状 物質	Cu	0.38	$Y = 0.10X + 27.42$
	Fe	0.68	$Y = 0.02X + 19.29$
	Mn	0.62	$Y = 0.23X + 21.20$
	V	0.74	$Y = 1.87X + 11.57$
	Zn	0.63	$Y = 0.04X + 20.64$
二酸化硫黄	Cu	0.49	$Y = 0.04X + 6.40$
	Fe	0.63	$Y = 0.01X + 4.38$
	Mn	0.58	$Y = 0.07X + 4.94$
	V	0.72	$Y = 0.57X + 1.90$
	Zn	0.47	$Y = 0.01X + 5.40$
窒素酸化物	Cu	0.41	$Y = 0.22X + 23.70$
	Fe	0.50	$Y = 0.03X + 14.06$
	Mn	0.46	$Y = 0.35X + 16.76$
	V	0.65	$Y = 3.29X - 2.70$
	Zn	0.56	$Y = 0.08X + 12.96$

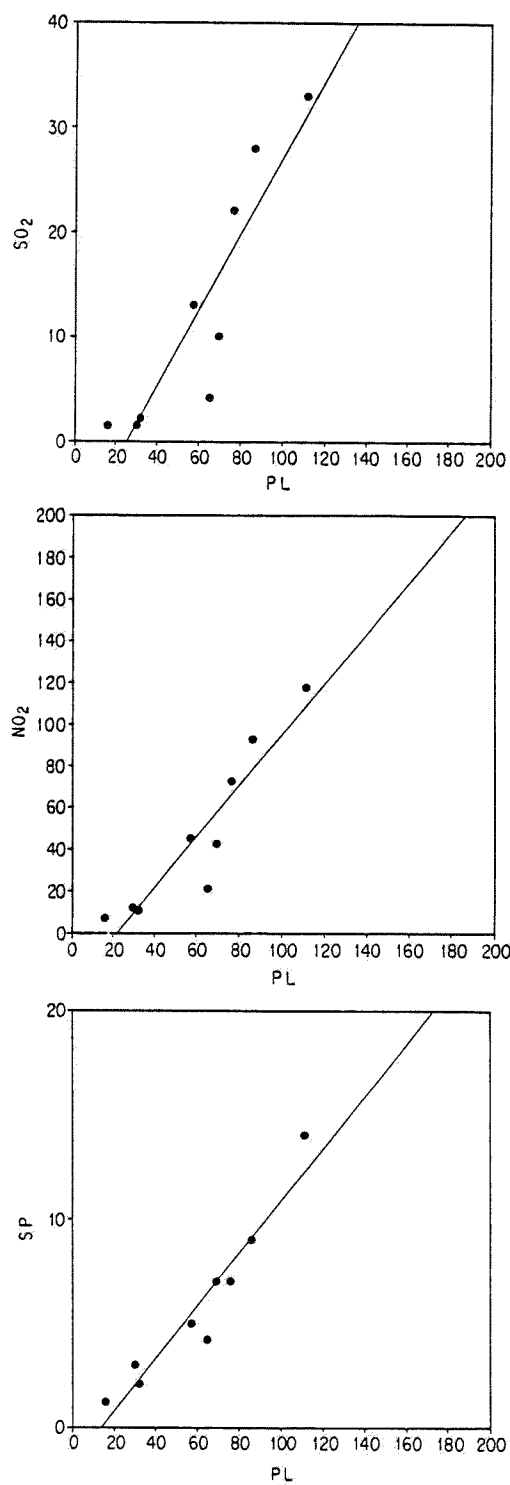


図 3-2 PL 値と各汚染物質との散布図

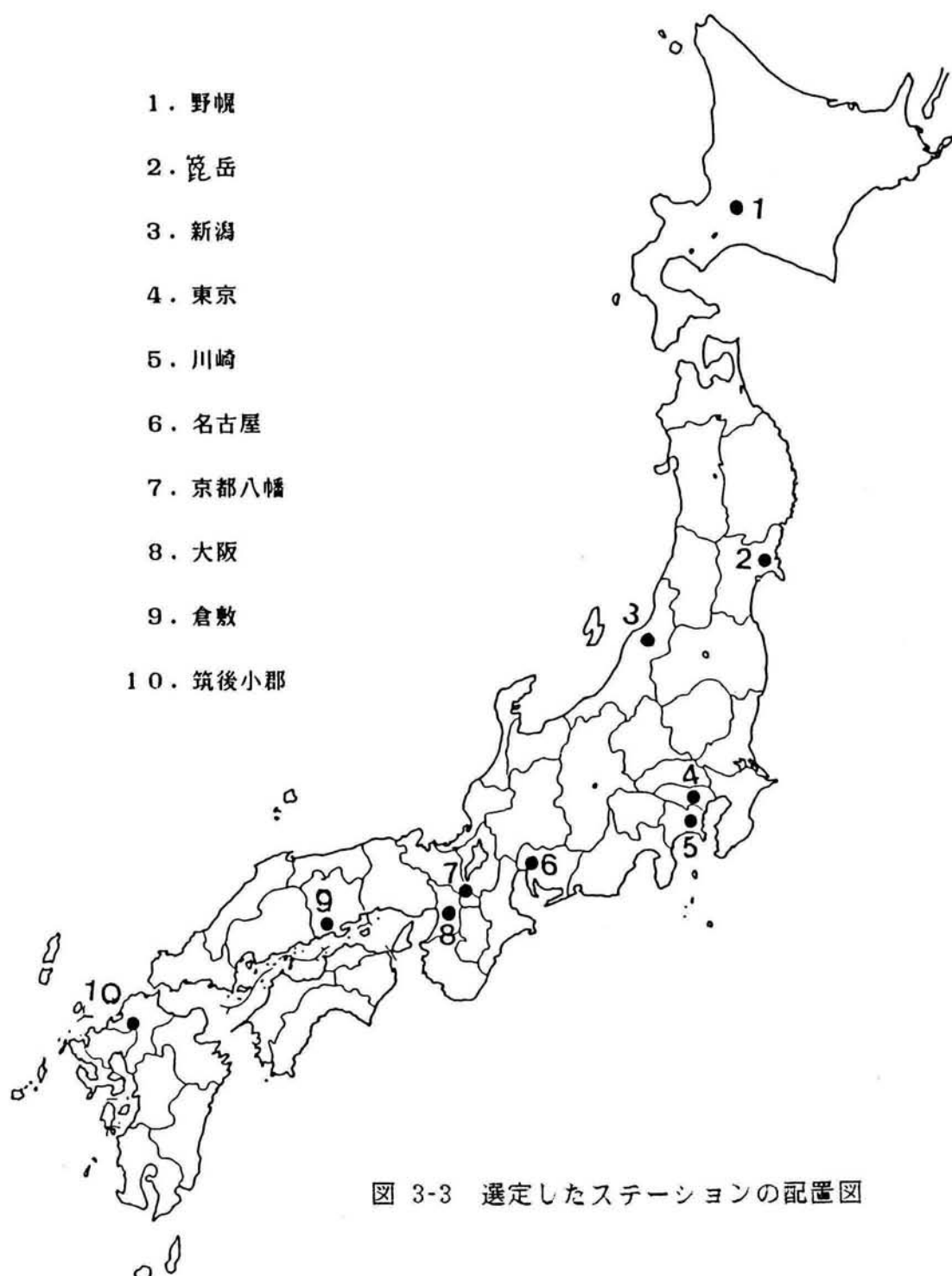


図 3-3 選定したステーションの配置図

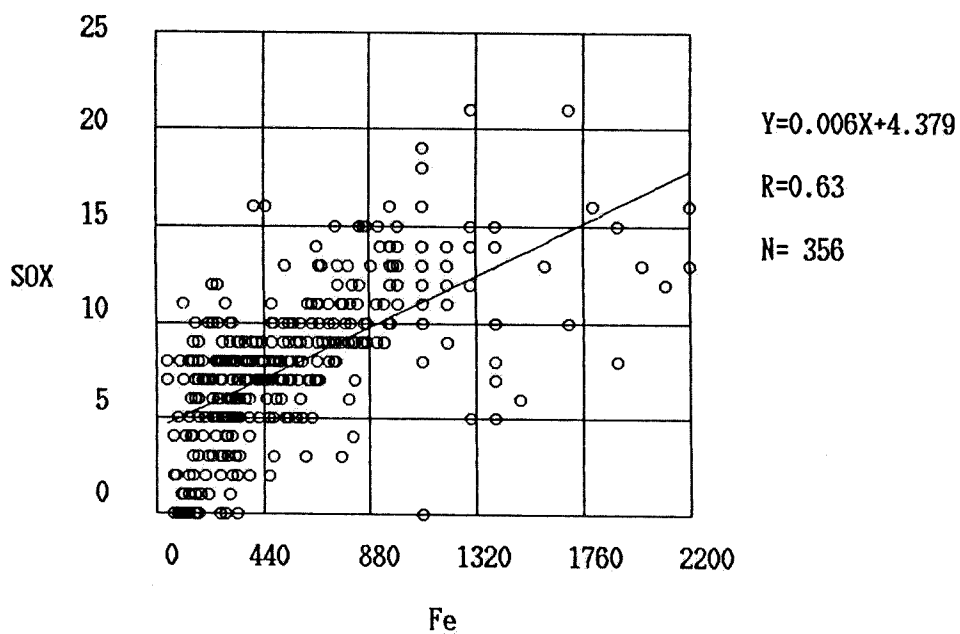
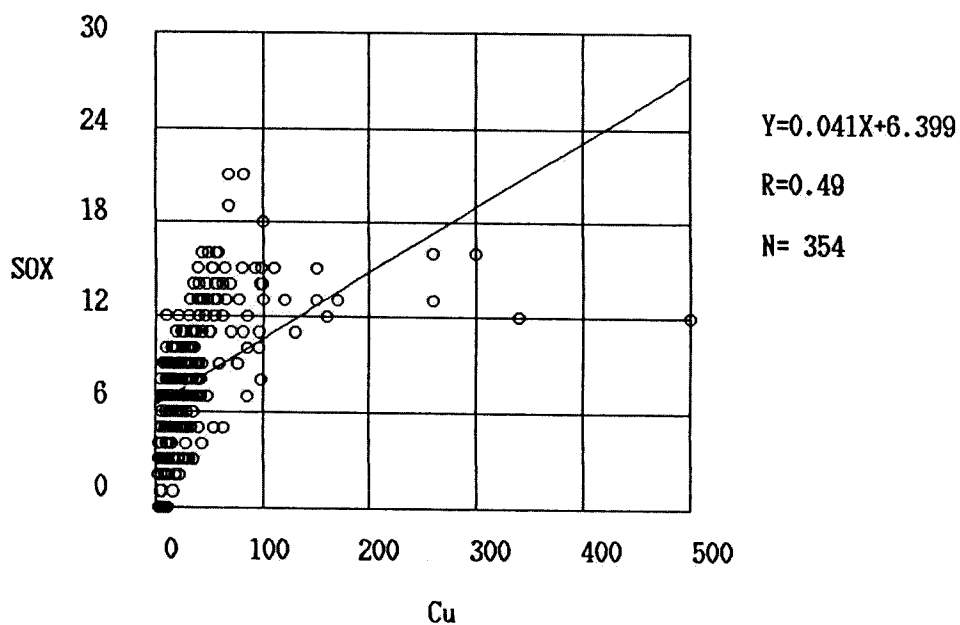


図 3-4 対象元素とSO₂、NO_x、SPM との散布図

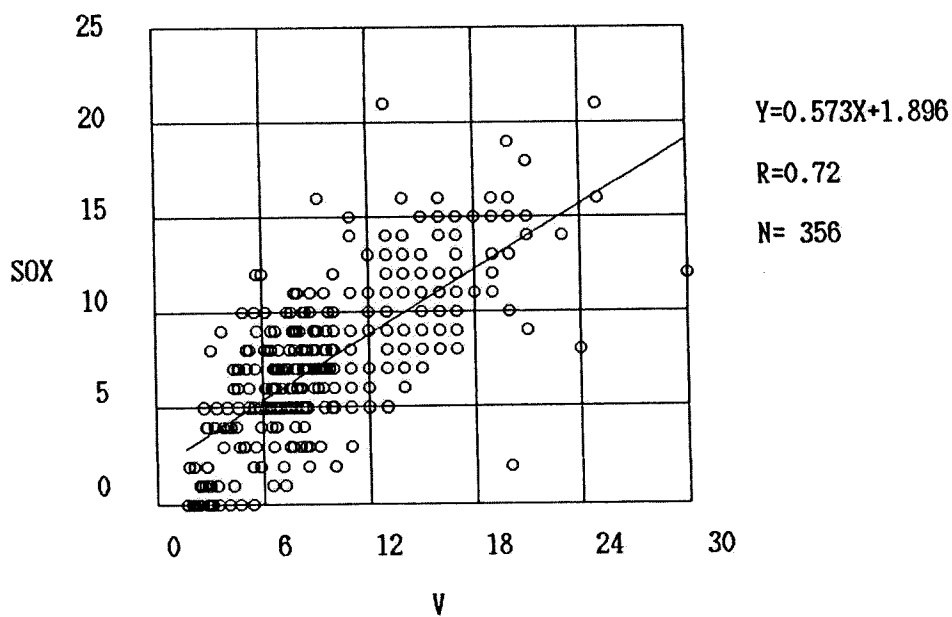
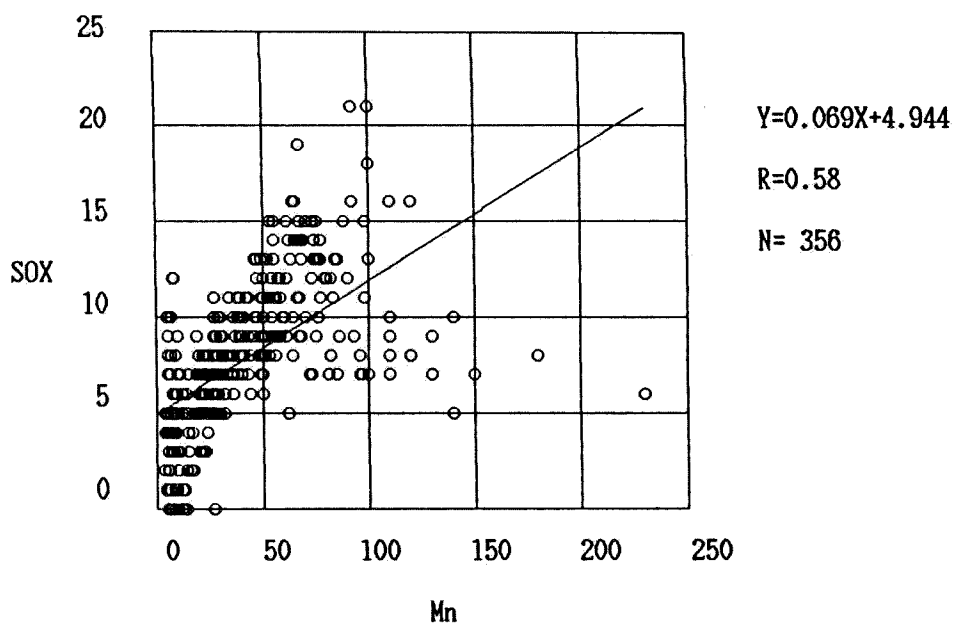


図 3-4 対象元素とSO₂、NO_x、SPM との散布図

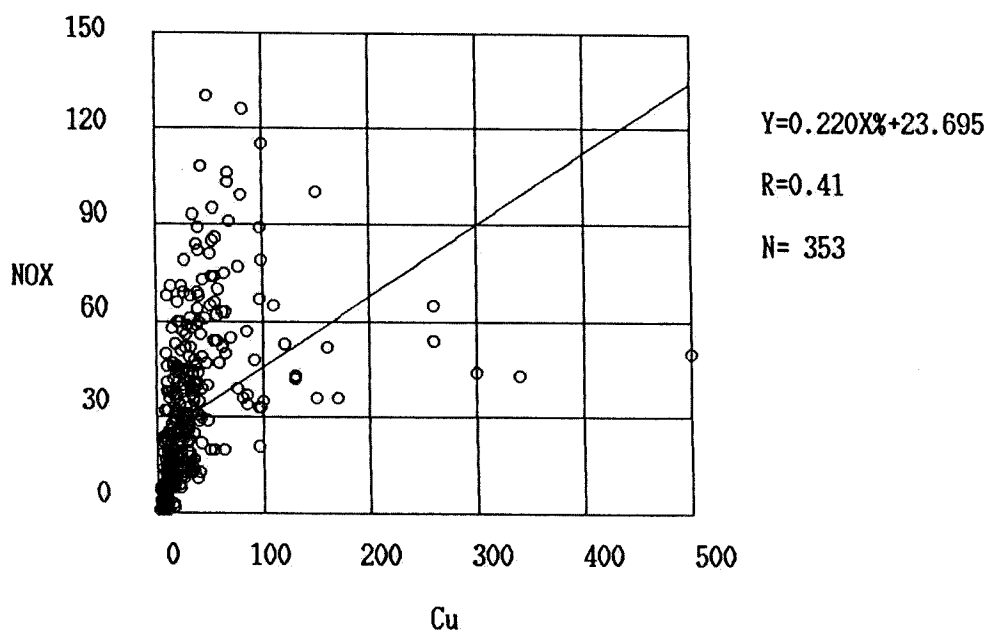
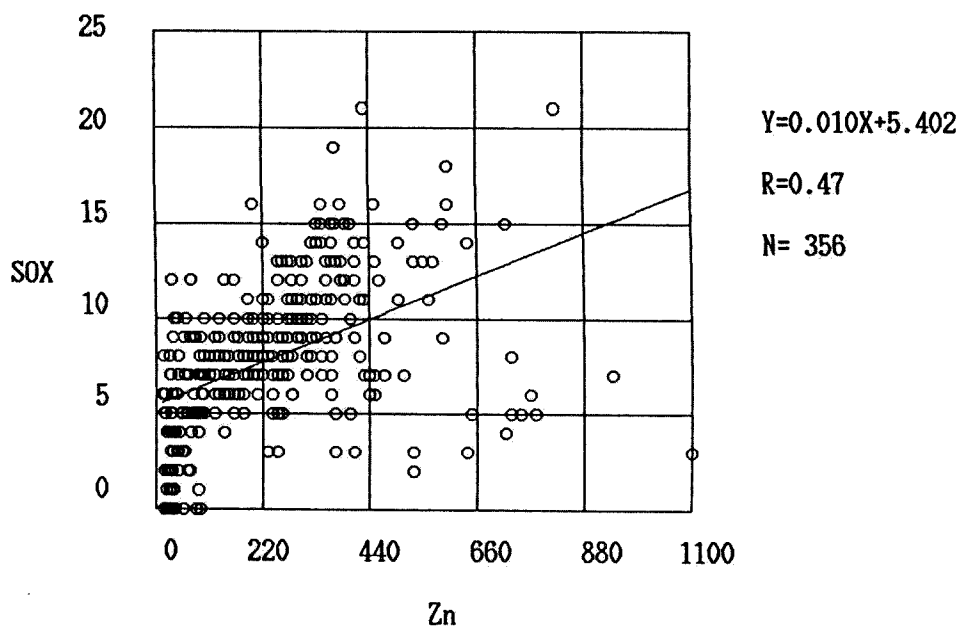


図 3-4 対象元素とSO₂、NO_x、SPM との散布図

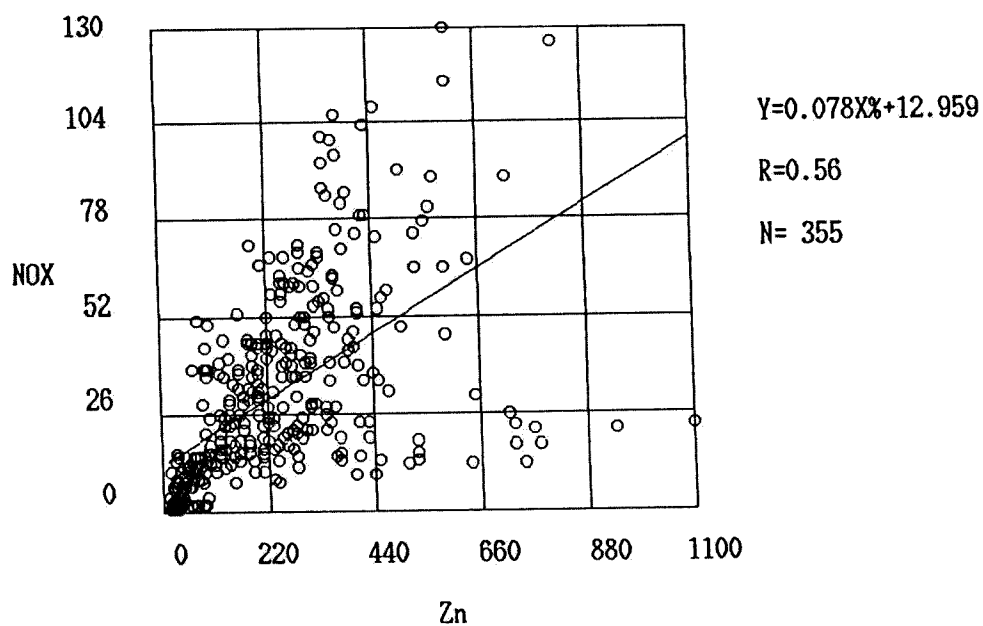
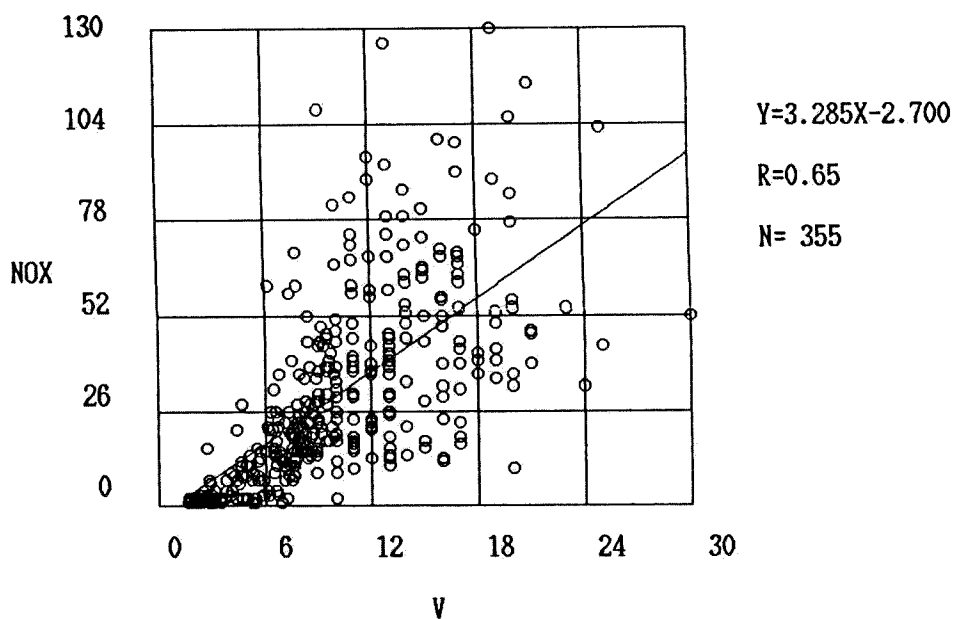


図 3-4 対象元素と SO_2 、 NOx 、 SPM との散布図

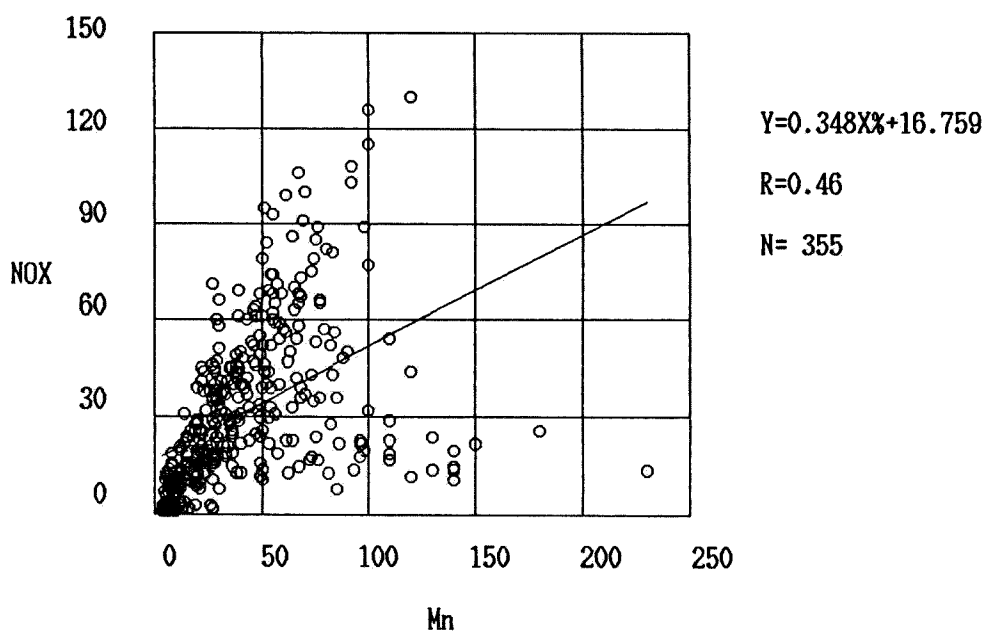
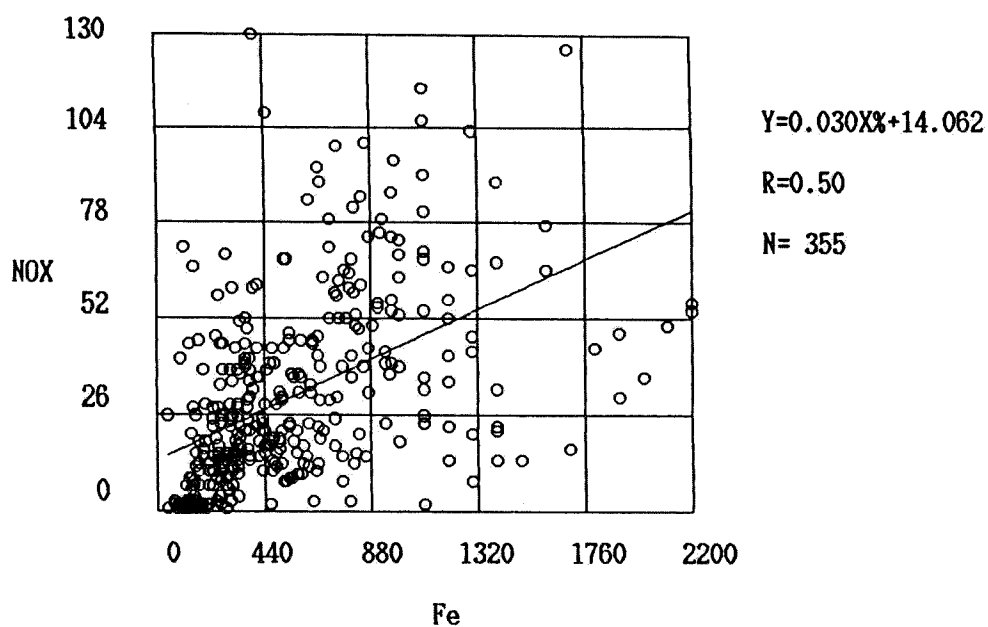


図 3-4 対象元素とSO₂、NO_x、SPM との散布図

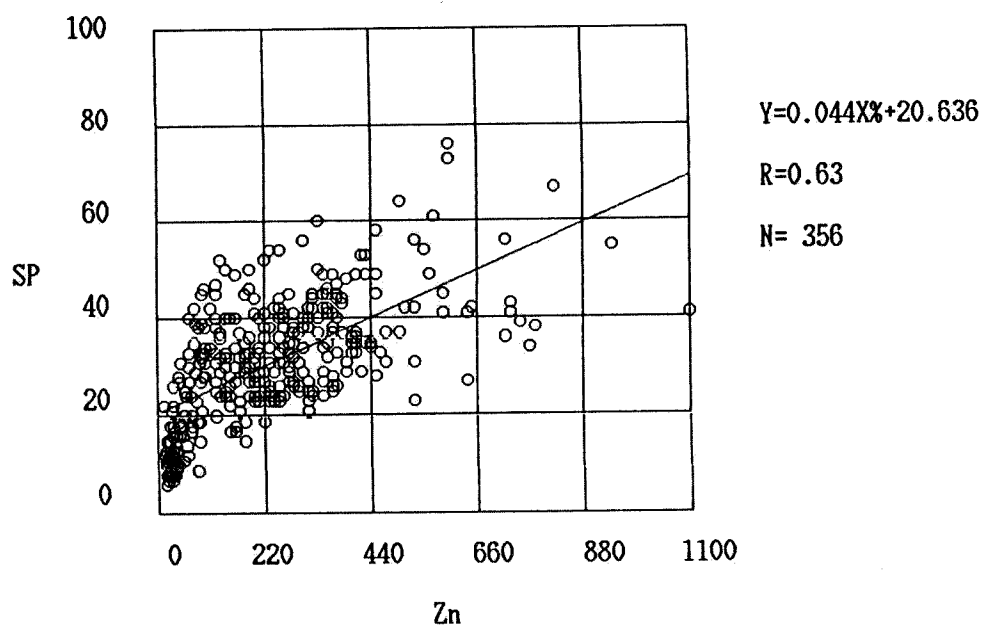
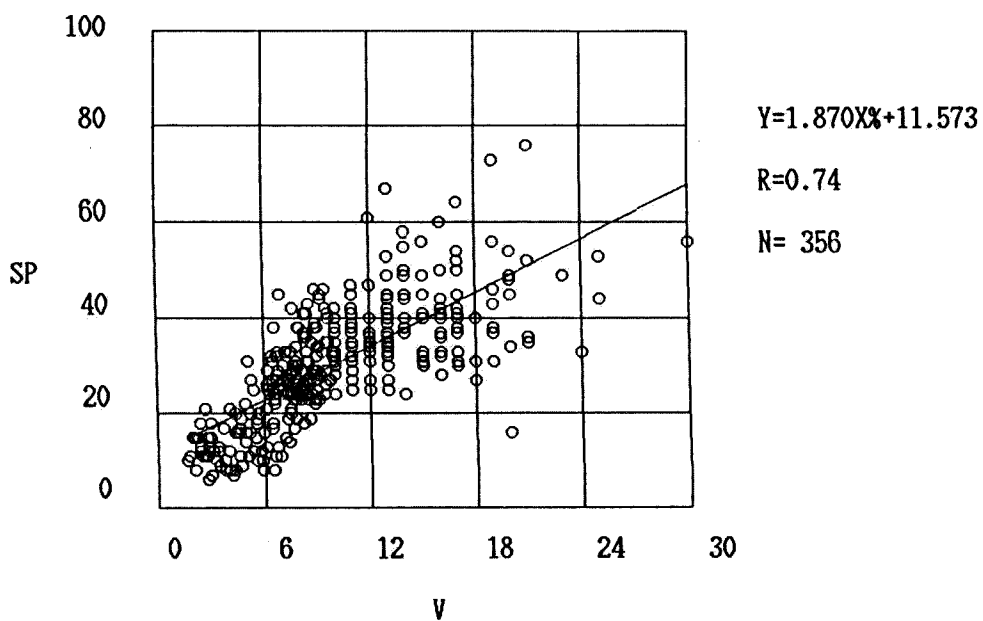


図 3-4 対象元素とSO₂、NO_x、SPM との散布図

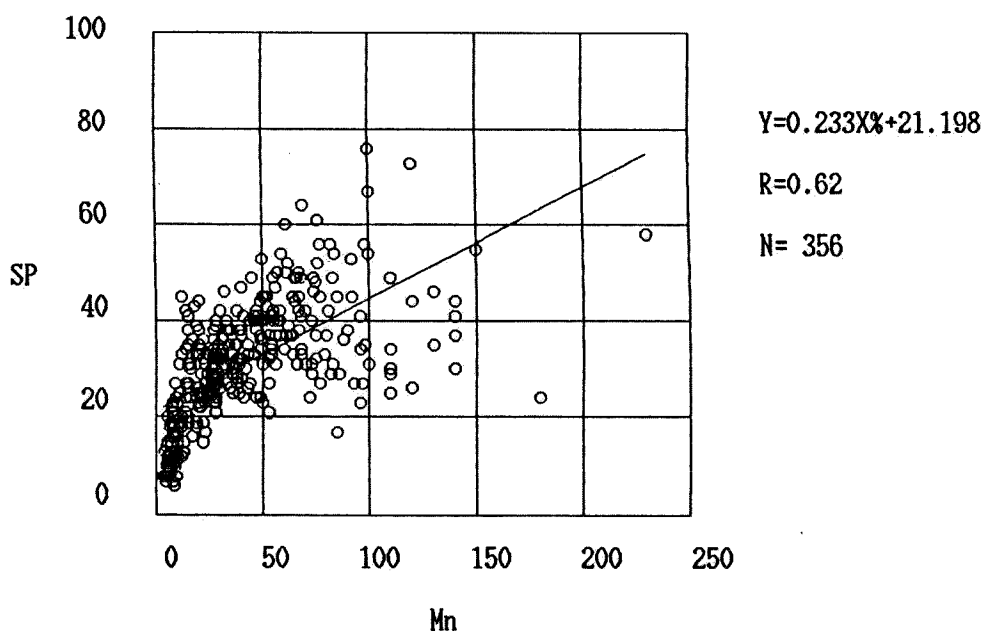
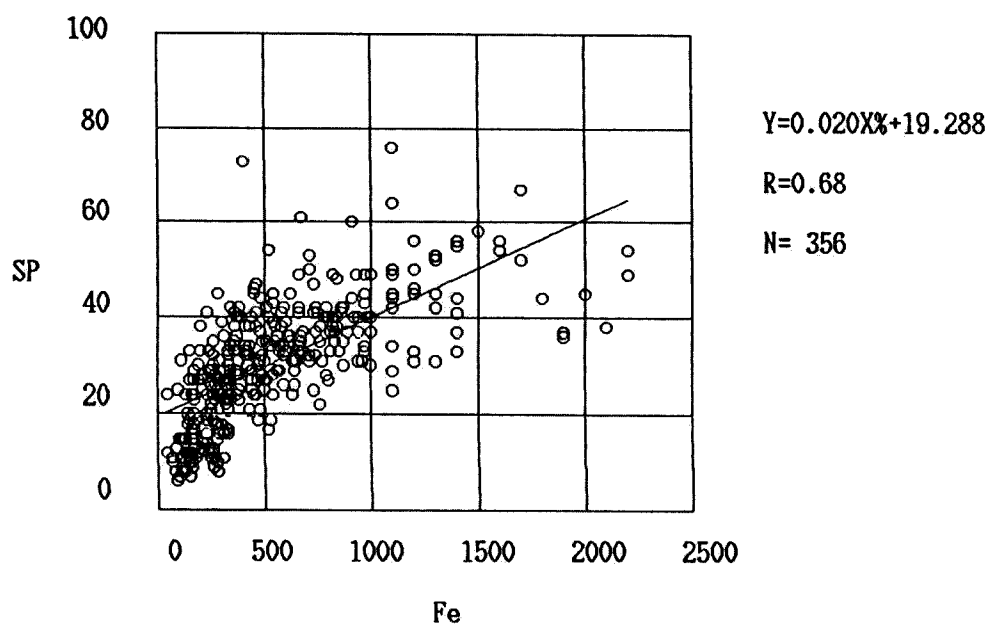


図 3-4 対象元素とSO₂、NO_x、SPM との散布図

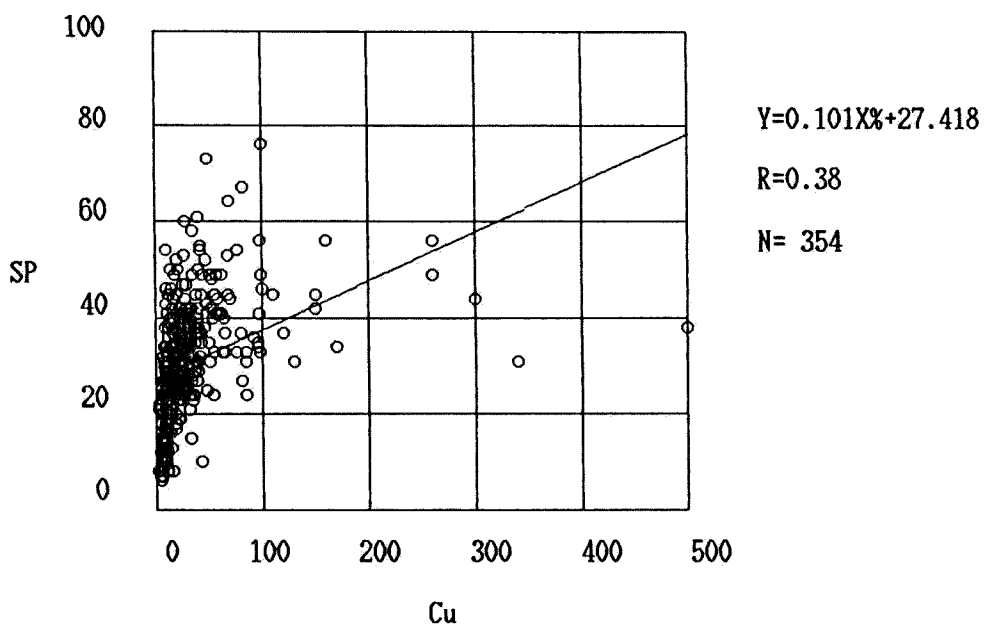


図 3-4 対象元素とSO₂、NO_x、SPM との散布図

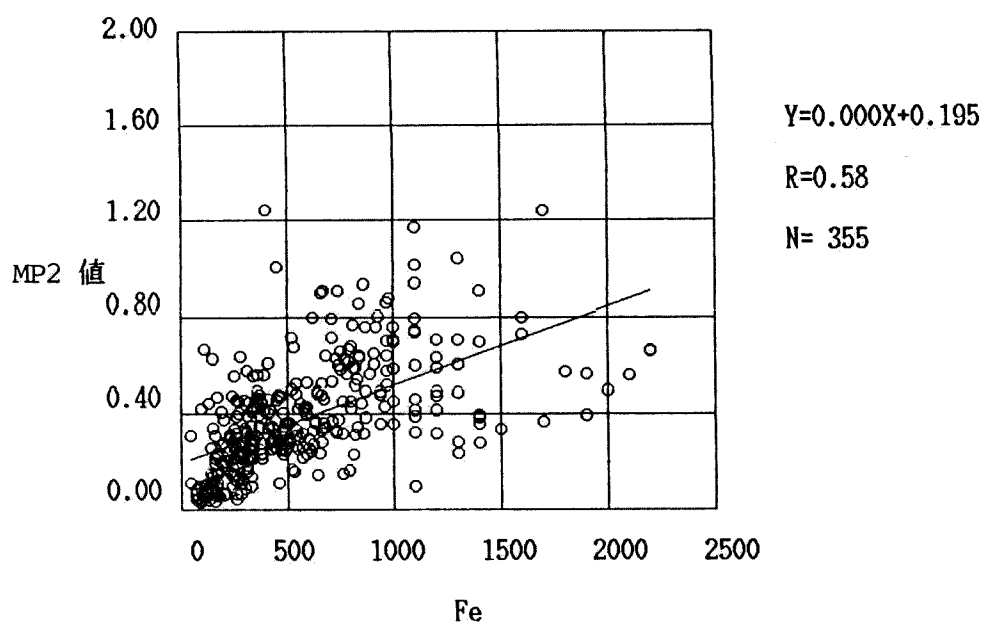
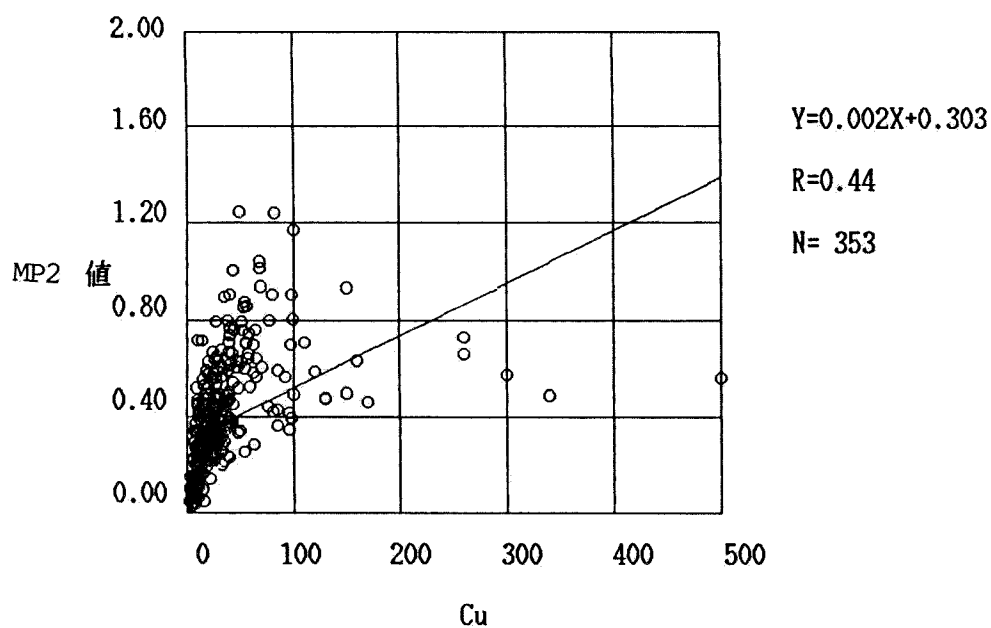


図 3-5 対象元素とMP2 との散布図

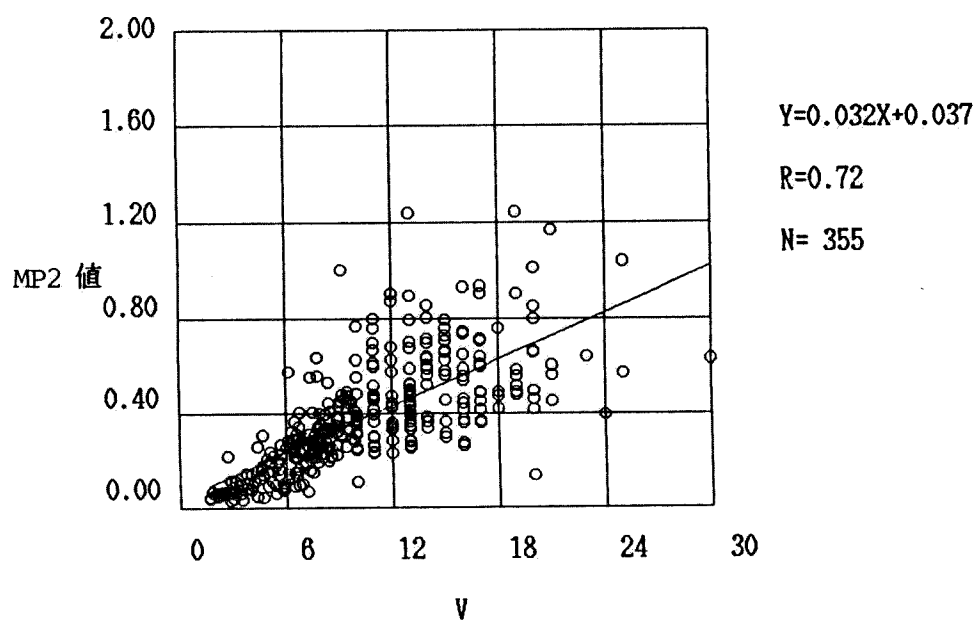
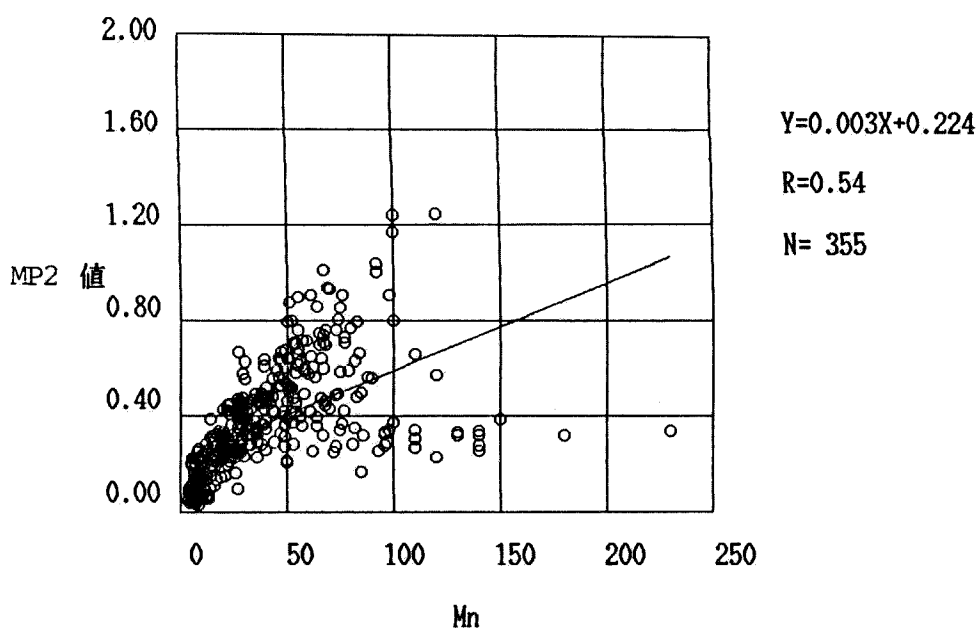


図 3-5 対象元素とMP2 との散布図

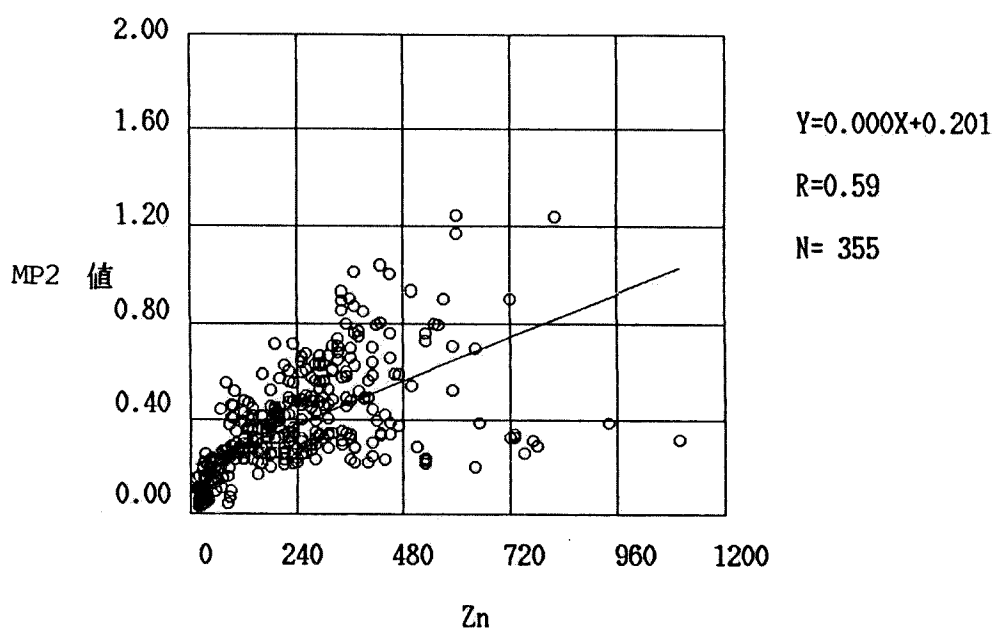


図 3-5 対象元素とMP2 との散布図

表 3-4 対象元素とMP2 との相関分析結果

Y 軸	X 軸	相関係数	回帰直線
MP2値	Cu	0.44	$Y=0.002X+0.303$
	Fe	0.58	$Y=0.000X+0.195$
	Mn	0.54	$Y=0.003X+0.224$
	V	0.72	$Y=0.032X+0.037$
	Zn	0.59	$Y=0.000X+0.201$

第4章 光化学大気汚染の予測手法に関する研究

4.1 はじめに

広域の大気汚染の予測、シミュレーションには大気汚染管理計画の策定あるいは大気環境アセスメントなどのための長期的予測と大気汚染防止法第23条に規定する緊急時措置のための短期的予測とがある。長期予測は発生源から放出された汚染物質の大気中での移流、拡散を正確にシミュレートする拡散モデルによって解くのが一般的であり、そのための入力データ、すなわち汚染物質発生量、各気象要素などのパラメータは平均値を用いるためそれらの精度はそれほど問題とならない。また、最近ではCEB法(Chemical Element Balance Method)などの、いわゆるリセプターモデルを用いて、発生源の同定、寄与率の推定が行われている。

短期予測において汚染物質の大気中での状況を忠実に追跡した拡散モデルを利用する場合、各気象パラメータも時々刻々の予測値が必要であり、また発生源での汚染物質量の短期変動量が必要となる。これらのパラメータは高精度で入力できないため、短期予測に拡散モデルを用いるのは効率的ではない。したがって、短期予測のためには、通常、汚染物質の大気中での拡散過程はブラックボックスとし、その地域の大気汚染ポテンシャルを決めるいくつかの気象条件から、チェックリスト方式あるいは統計モデルによって予測が行われている。その代表的なものに環境庁方式、気象協会方式、神奈川県方式などがある。

本章では大阪平野の光化学大気汚染のために従来から用いられている大気汚染ポテンシャルに基づくチェックリスト方式、重回帰統計モデルおよび新しくGMDH(Group Method of Data Handling)モデルを用いた予測を試みた。

4.2 大気汚染ポテンシャルと気候

4.2.1 大阪平野の気候の特徴¹⁾～³⁾

大阪府の地形は図4-1に示されているように、西側は大阪湾に面し、他の三方は山地に囲まれている。すなわち、東側は、南北に連なる生駒山地と金剛山地、北西側は六甲山地と、それから東北東へ連なる北摂山地がいずれも600～1,000mの高度で連なっている。南部は丘陵地を経て和泉山脈がほぼ東西に延び和歌山県境となっている。これらに囲まれた中央が大阪平野となつて都市部が形成されている。平野部は東西約20、南北約40の広さで、北東方向は淀川に沿って低地が開け、京都盆地に続いている。また、南方は生駒山地と金剛山地の間を大和川が奈良盆地から流れてくる。大阪府は、面積僅か1850²の地域であるが、以上のように複雑で変化に富んだ地形を有しているので、その局地気候は大阪平野特有のものがある。ことに気圧傾度が低く、日射量が多い好天時には、大阪湾からの海陸風と周辺の山地による山谷風等が、複雑な風系を形成する。したがって、気象要素それぞれの観測値がほぼ等しくても、大気汚染ポテンシャルは地形条件によって大きく異なる。

4.2.2 大気汚染ポテンシャルと気象要素

すべての気象要素は大気汚染ポテンシャルに影響するといえる。しかし、気象要素の中でも風向、風速のように、極めて影響の大きいものから、比較的少ないものまで様々である。また、大気汚染ポテンシャルといっても、亜硫酸ガスに代表される一次汚染物質と、光化学オキシダントのような二次汚染物質ではポテンシャルを左右する気象条件が異なる。以下に、主な気象要素について、それぞれがどのように大気汚染ポテンシャルに影響するかを説明する。

1) 風

風向、風速とも、大気汚染ポテンシャルを考えると欠かすことのできな

い気象要素である。風には、気圧傾度から起きる一般風と、海陸の温度差等から起きる局地風がある。大阪の場合、いわゆる傾度風がなく晴天の場合、大阪湾からの西風が日中卓越するが、海岸線に沿って大発生源が連なっているため、汚染物質が内陸へ運ばれることになる。したがって、大阪では西よりの風向がポテンシャルが高い。また、気圧傾度の大きさが同じ場合、海風を打ち消す方向、すなわち、傾度風が東よりの場合がポテンシャルが高くなる。

2) 日射

日射量の強さは、大気汚染ポテンシャルを高くする場合と、逆に低くする場合とがある。日射は鉛直方向の流れを大きくし、大気の乱れを生じる。したがって、一般的には大気汚染ポテンシャルを低くする方向になる。しかし、光化学オキシダントは、大気中で紫外線によって窒素酸化物、炭化水素などが反応して生成されるものであるから、紫外線の強いことが条件となり、したがって、日射量は光化学オキシダントのポテンシャルを高くする。

3) 気温

大気汚染における気温の問題は鉛直分布が重要な要素となる。鉛直方向に温度差がないあるいは逆転している場合、大気は安定となり、汚染物質は滞留して大気汚染ポテンシャルは極めて高くなる。また、光化学オキシダントは気温の高いことが条件となる。

4) 雨

従来、雨、雪などは汚染物質の浄化作用があり、その強さに応じて大気汚染ポテンシャルは低くなる。しかし、最近では酸性雨など汚染物質の長距離輸送の要因となっている。

以上のほかにもポテンシャルに影響する気象要素は多くあるが、それらをシノプティックにあらわしたものとして天気図がある。図4-2に夏季の典型

的な大気汚染ポテンシャルの高い天気図を示す。

4.3 光化学オキシダントのポテンシャル予測

前述したように、ほとんどの気象要素が大気汚染ポテンシャルに関与するが、このうち、入手しやすい気象要素で、しかも、数少ない項目で高精度のポテンシャル予測をするのが本研究の目的である。

大阪平野は、大阪湾の存在によって海陸風が顕著であり、夏季は冬季に比べ海風が卓越する。大阪における光化学オキシダント濃度は海風の挙動と極めて関係が大きく、また、大阪府の北部と南部とでは発生源の位置、地形の影響等もあって異なった汚染パターンを示している。

4.3.1 チェックシートによるオキシダント濃度の予測

大阪平野を北部、南部の二地域に分け、それぞれの地域の汚染ポテンシャルを、風、天気、日照時間等をチェック項目として予測を試みた。

1) オキシダント濃度ランクの区分

調査期間は、昭和50～52年 6～8月の合計 276日とした。オキシダントの測定値は、現在と異なる10% KI溶液によるものであるが、その測定値を補正せずに利用した。測定点は昭和52年度における大阪府のオキシダント基準測定点（36地点）を利用し、6～20時の間での最高値によって、表4-1に示すように0、1、2の3段階に区分した。また、地域は、大阪府のオキシダント緊急時等の発令地域区分（7地域）の境界により、図4-3のように北部、南部に区分した。それぞれの地域での濃度ランク別日数は、表4-2に示すとおりである。北部、南部ともに0ランクは131日と同数であるが、2ランクは北部の方がやや多い。

2) 気象要素による低濃度（ランク0）の予測について

オキシダントは、その発生原因からも考えられるように、天気が悪く雨の

場合、日照が非常に少ない時等は、風の条件にかかわらず低濃度となる。

日照時間、日中（6～18時）の天気と濃度ランク（全域）の関係をみると表4-3のようになる。ランク2の日数は日照時間が多くなるほど多いが、日照時間が多い場合でも0ランクの日数はかなりあるので、濃度を高める要因として単独には利用できない。しかし、日照時間0.5時間以下の場合をみると、総数43日のうち39日が0ランクとなっている。また、日中の天気との関係をみると、雨または一時曇りの場合には0ランクである。

以上の結果により日照時間0.5時間以下、日中の天気が雨または雨一時曇りの場合をランク0とした。この条件により276日のうち44日はランク0と判定されるが、残りの232日について、次に気圧傾度および高層風との関連を調べる。

気圧傾度は、大阪、舞鶴、潮岬、名古屋、高松の5地点の9時の気圧により算出したものである。図4-4は、気圧傾度と濃度ランクの関係を示したものである。気圧傾度の分布は北西から南東方向に長い形に分布しているが、ランク0の分布は、図4-4に示すように北西、南東象限では1.5mb以上、南西象限では0.8mb以上の部分に多く、また、120°付近から270°にかけても分布が多くなっている。0～80°および150～270°の部分は、図4-4のような範囲で分けると境界外の部分はすべてランク0が分布している。80～150°および270～360°の部分は気圧傾度が大きい場合でもランク1、2があるが、図4-4のように1.5mbで分けると27日中21日がランク0になる。一方、高層の平均風速を、100～500mおよび500～1000mについて求め、風速と濃度ランクとの関係をみると表4-4のようになる。風速が強いほど濃度ランク0の割合が多くなっており、10m/s以上は、16日のうち15日がランク0である。

気圧傾度と高層の平均風速でさらに40日がランク0と判定され、日照時間、天気と合わせると、これらの4条件で合計92日の実況は、ランク0が81日、ラ

ンク1が10日、ランク2が1日となり、適合率は88%である。

3) 気象要素による高濃度の予測について

2)において、276日のうち92日が低濃度の条件に類別されたが、残りの184日は、日照があり、一般風は弱く局地風があらわれやすい条件を備えていると考えられる。そこで、北部、南部地域のそれぞれについて、気圧傾度と高層風との関係を詳しく調べた。図 4-5・6は、それぞれ 184日について、北部、南部地域の濃度ランクと気圧傾度の関係を示したものである。ランク2 の分布は北部、南部ではかなり違った分布を示している。北部では $140^{\circ} \sim 270^{\circ}$ 以外の気圧傾度の小さい部分にランク2が大部分含まれており、図に示したように $270^{\circ} \sim 360^{\circ}$ では0.9mb以下、 $0 \sim 20^{\circ}$ では0.8mb以下、 $20^{\circ} \sim 90^{\circ}$ では0.7mb以下の領域でランク2の数が多い。また、 $140^{\circ} \sim 270^{\circ}$ の0.4mb以下の部分にはランク1、2がほぼ同数分布している。この外の領域にはランク1の分布が多い。一方、南部では、ランク2は気圧傾度がやや大きい部分にも分布しており、気圧傾度の小さい部分にランク1の分布も多い。北部のようにランク1と2を区別することは難しいが、 $270^{\circ} \sim 360^{\circ} \sim 20^{\circ}$ および $80^{\circ} \sim 110^{\circ}$ のやや気圧傾度が大きい部分にランク2が多く、 $180^{\circ} \sim 270^{\circ}$ では気圧傾度にかかわらずランク2は分布していない。このことは、北部地域の高濃度には気圧傾度が小さいすなわち一般風が弱いという条件が大きな要素になっているが、南部地域では、むしろ一般風の風向が高濃度の条件になっていることを示している。ランクの判定は図に示したような領域に区分して予測に利用した。次に、パイロットバルーンの飛跡型を検討する。接地層が北東風の場合に全域で高濃度の日が多く、上空が南東風の場合に南部に高濃度が多い。西風が卓越する場合に北部地域で高濃度となっている。

以上の結果から、気圧傾度によってランクを判定し、それらを組み合わせて、表4-5による判定方式を決めた。ランクの判別が困難な場合に、日最高気

温および午前 9時の視程を利用することとした。

4) 結果

以上の結果に基づいて作成したオキシダント濃度予測のチェックシートを図4-7に示す。この流れ図によって判定した濃度ランクと実況との比較は、表4-6に示すとおりである。実際には、日照時間、天気、日最高気温などは予測値を使うことになるが、これらの値はかなり高い精度が期待できる。

北部地域と南部地域でのオキシダント濃度の差異は、気圧傾度の方向および大きさ、高層の風の状況が大きな要因となっている。経験的にも知られているが、北部の高濃度の発生は午前中の弱風による一次汚染物質の滞留が条件となるが南部、特に泉南地域では晴天時の南東から東系の風の時に、和泉山脈の影響で南部に侵入する海風によってもたらされる高濃度があり、必ずしも弱風という条件が高濃度につながっていない。

4.3.2 数学モデルによるオキシダント濃度の予測

昭和50年6月～8月の3ヶ月間のデータを使用して、オキシダント濃度の予測モデルを作成した。使用した変数を表4-7に示す。オキシダント濃度は大阪府北部地域8ヶ所の測定点での最大値を用いた。

1) 利用した予測式^{4), 5)}

予測式は、重回帰分析とGMDH(The Group Method of Data Handling)を適用して求め、モデルの適合度を比較した。重回帰分析は、変数増減法により、寄与率の高い変数の組を使用した。

GMDHアルゴリズムの構造を図4-8に示す。手順は次の通りである。

- i) 入力変数として表4-7の X_1 …、 X_4 を選択する。
- ii) 第kステップの入力変数 X_1 …、 X_{Nk} に対して、そのすべての2変数の組合せについて、中間多項式

$$Z_l^{(k)} = a_0 + a_1 x_1^{(k)} + a_2 x_j^{(k)} + a_3 x_i^{(k)^2} + a_4 x_j^{(k)^2} + a_5 x_i^{(k)} \cdot x_j^{(k)} \quad (4-1)$$

$$(i, j=1, \dots, N_k \quad i=j) \\ (l=1, \dots, M \quad M=N_k C_2)$$

により第 k ステップの中間変数 $Z_l^{(k)} (l=1, \dots, M)$ を求める。

iii) ii) で求めた中間変数 $Z_l^{(k)} (l=1, \dots, M)$ について

予測式 $y = b_0 + b_1 Z_1^{(k)} + \dots + b_M Z_M^{(k)}$ に対する寄与率の高い変数の組 $Z_{\sigma(1)}^{(k)}, \dots, Z_{\sigma(N_{k+1})}^{(k)}$ を求め、第 $(k+1)$ ステップの入力変数 $x_1^{(k+1)}, \dots, x_{N_{k+1}}^{(k+1)}$ とする。

iv) $N_{k+1} \geq 2$ ならば、 k を $k+1$ と置き換えて、手順 ii) に戻る。

手順 ii), iii) を繰り返し、 $N_{k+1} = 1$ になれば計算を停止する。前回までに計算された (4-1) 式を次々に代入して、完全表現 y が定まる。

2) 結果

以上によって得られた予測式を表4-8に示す。オキシダント濃度実測値と予測値の結果を図4-9に示す。両予測式の散布図を図4-10に示す。重回帰分析による予測データの相関係数は0.73、適合率は、ランク1の時 0.84、ランク2の時 0.86であった。GMDH による予測データの相関係数は 0.83、その適合率は、ランク1の時0.85、ランク2の時、0.90であった。

4.4 要約

光化学オキシダント濃度のポテンシャル予測を従来から行われているチェックシートによる方法と数学モデル (2方式) による方法とについて行ったが、GMDHモデルによる予測はかなり高い適合率を示した。両方式とも、パラメータの数をできるだけ少なくして実用化できるように注意した。大阪地域

は、すでに述べたように、局地的な気候が複雑であり、しかも、大気汚染ポテンシャルに影響の大きい混合層高度など、上空の気象要素がほとんど観測されていない。したがって、これらの観測値（または予測値）が使える地方では、その地域の気候を十分把握した上でこの手法を用いれば、さらに精度の高い予測が可能である。

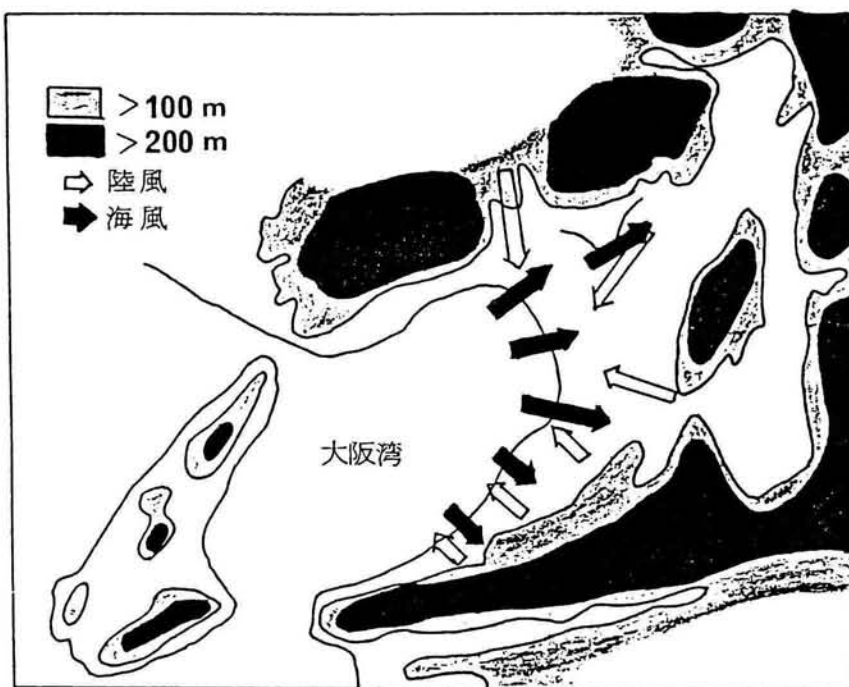


図 4-1 大阪平野の地形と海陸風

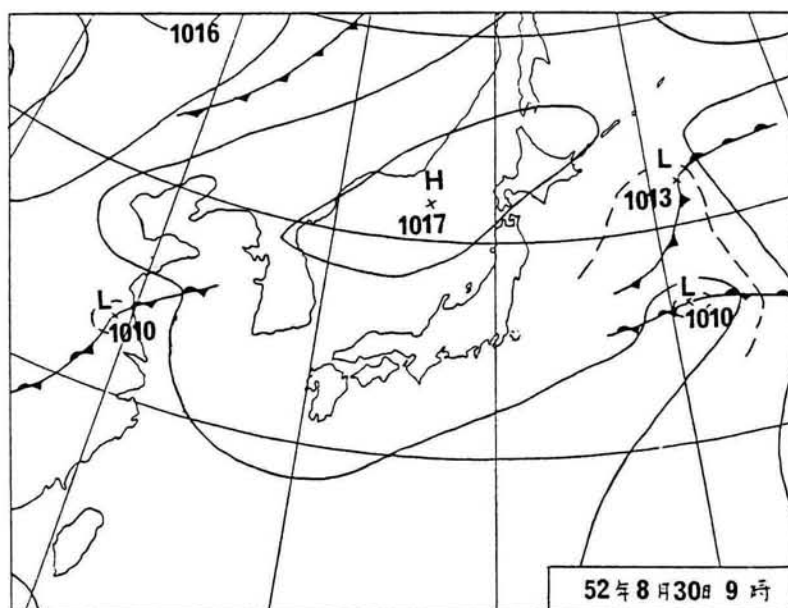


図 4-2 大気汚染ポテンシャルの高い天気図の例

表 4-1 オキシダント濃度ランク

オキシダント濃度ランク	
2	日最高値が 15 pphm 以上
1	日最高値が 10 pphm 以上
0	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 日最高値が 9 pphm 以下 ◦ 1 地点のみが 10 pphm 以上であつても、他の全地点で 9 pphm 以下であればランク 0 とする。

注：測定点数は府北部は22地点，南部は14地点である。

表 4-2 オキシダント濃度ランク別日数

地域 年月 ランク	北 部			南 部			全 域		
	0	1	2	0	1	2	0	1	2
'75. Jun.	11	9	10	12	11	7	9	10	11
'75. July.	13	8	10	12	9	10	10	8	13
'75. Aug.	11	11	9	14	6	11	11	5	15
'76. Jun.	16	9	5	15	9	6	14	8	8
'76. July.	18	6	7	18	6	7	16	4	11
'76. Aug.	15	6	10	17	9	5	15	6	10
'77. Jun.	18	4	8	17	7	6	15	7	8
'77. July.	12	6	13	11	14	6	10	7	14
'77. Aug.	17	6	8	15	10	6	13	7	11
計	131	65	80	131	81	64	113	62	101

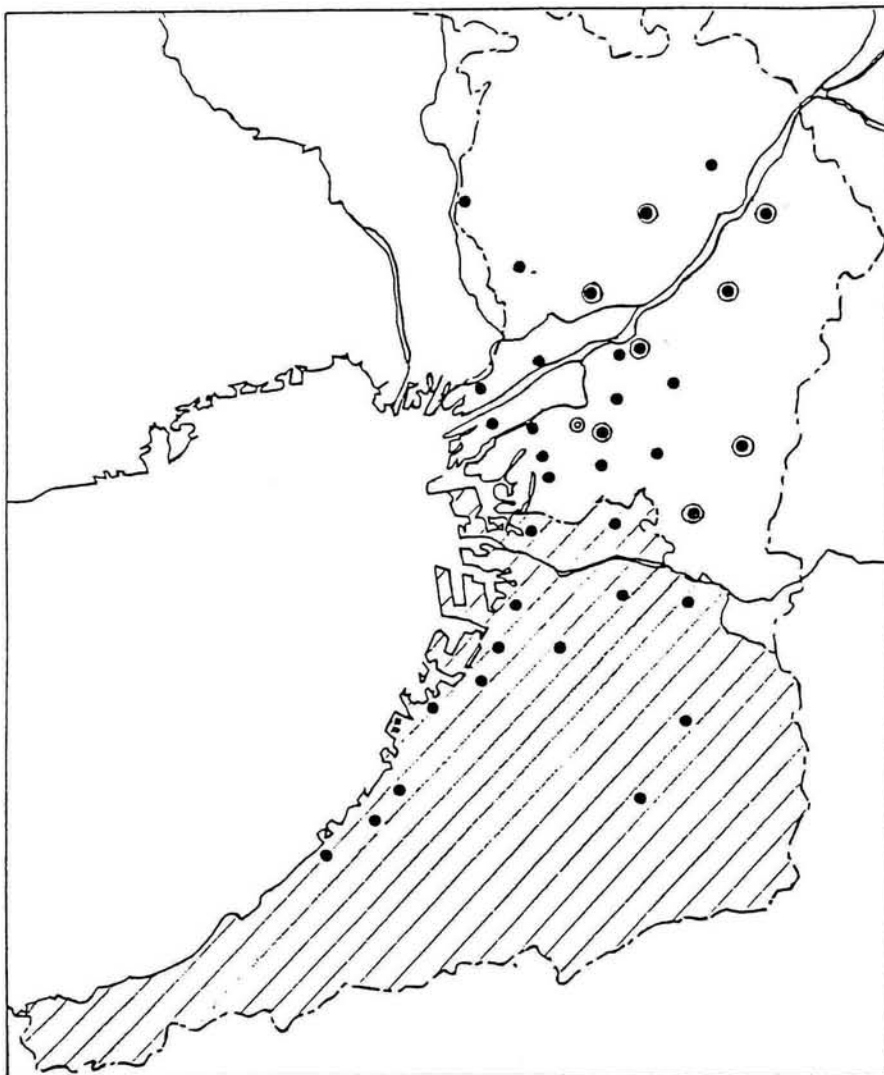


図 4-3 オキシタント濃度測定地点と地域区分

表 4-3 日照時間、日中とオキシダント濃度ランク（全域）

日照時間 ランク	0 ^h	0-0.5 ^h	0.6-2.0 ^h	2.1-5.0 ^h	5.1 ^h -
0	28	11	14	14	46
1	2	1	4	13	42
2	1	0	4	14	82

天気 ランク	雨または雨一時曇	雨または雨一時曇 以外の降雨日	降 雨 な し
0	22	50	41
1	0	20	42
2	0	28	73

表 4-4 高層の平均風速とオキシダント濃度ランク（全域）

100-500 m, 500-1000 m の平均風速 ランク	0-4.9 m/s	一方が 0-4.9 m/s 他方が 5.0-9.9 m/s	5.0-9.9 m/s	一方が 10.0 m/s 以上	欠 測
0	22	16	13	15	7
1	42	11	5	1	0
2	90	6	1	0	3

注：1000 m以下で欠測となっている場合は、観測されている高度まで集計した。

表 4-5 パイロットバルーンの飛跡および気圧傾度による判定

		パイロットバルーンの飛跡による判定				
		0	0-1	1	1-2	2
気圧傾度 による判定	0-1	0	0-1(注1)	1	1	1
	1	0	0-1(注2)	1	1	1-2(注1)
	1-2	0	1	1	1-2(注1)	2
	2	0	1	1-2(注1)	2	2

(注1) 高ランク、低ランクの判定は以下による。

① 日最高気温 \geq 平年値 $+2^{\circ}\text{C}$ ならば $+1$

② 9時の視程 5 km ならば $+1$

③ 9時の視程 ≥ 30 km ならば -1

以上①～③合計が $+1$ 、 $+2$ のときは高ランク、0または①～③の条件にあてはまらないときは低ランク。

(注2) 9時の視程 ≥ 30 km であれば低ランク(0)とする。

気圧傾度による判定		0-1	1	1-2	2
下記 ① ③ の 合計	-2	0	0	0	0
	-1	0	0	1	1
	0	0	1	1	2
	+1	1	2	2	2

① 日照時間2時間以下 : -1

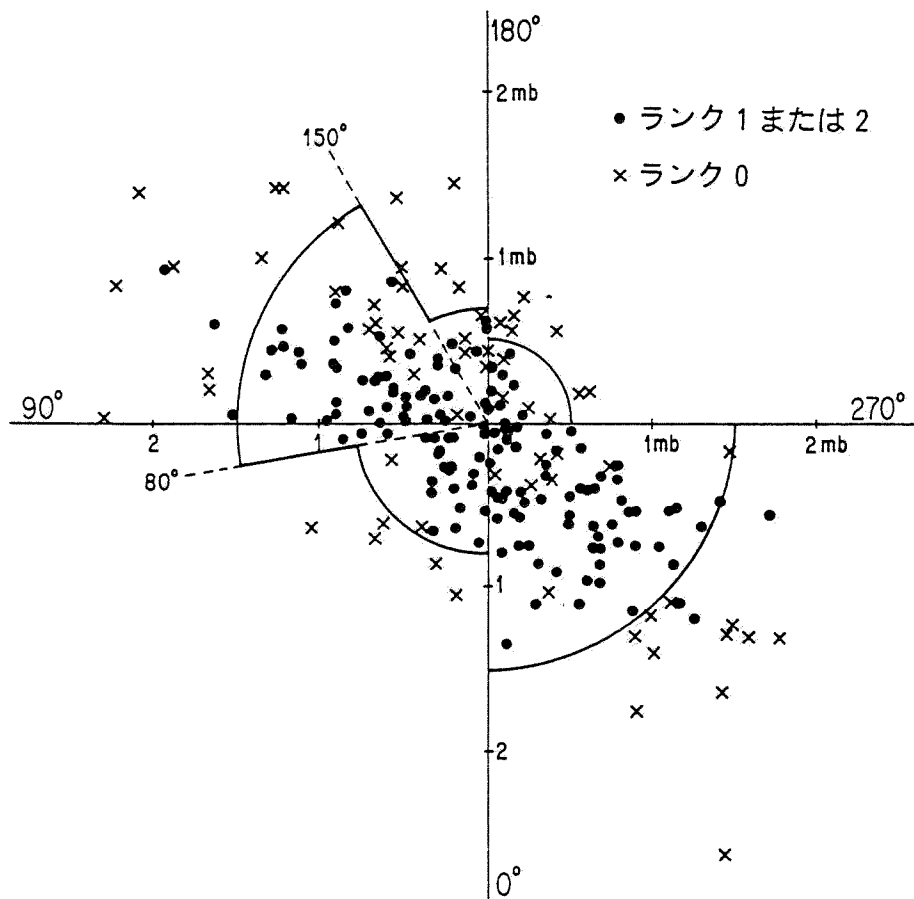
② 日最高気温 \leq 平年値 -3°C : -1

③ " \geq " $+2^{\circ}\text{C}$: $+1$

表 4-6 オキシダント濃度ランク予測の結果

予想 実況	0	1	2
0	106	22	3
1	5	48	12
2	1	13	66

予想 実況	0	1	2
0	103	24	4
1	10	53	18
2	1	18	45



- ・ 大きさは原点からの距離
 (単位 mb/100km)
 ・ 方向は気圧の低くなる方向で
 示す (南が 0° で時計まわり)

図 4-4 気圧傾度とオキシダント濃度ランク (全域)

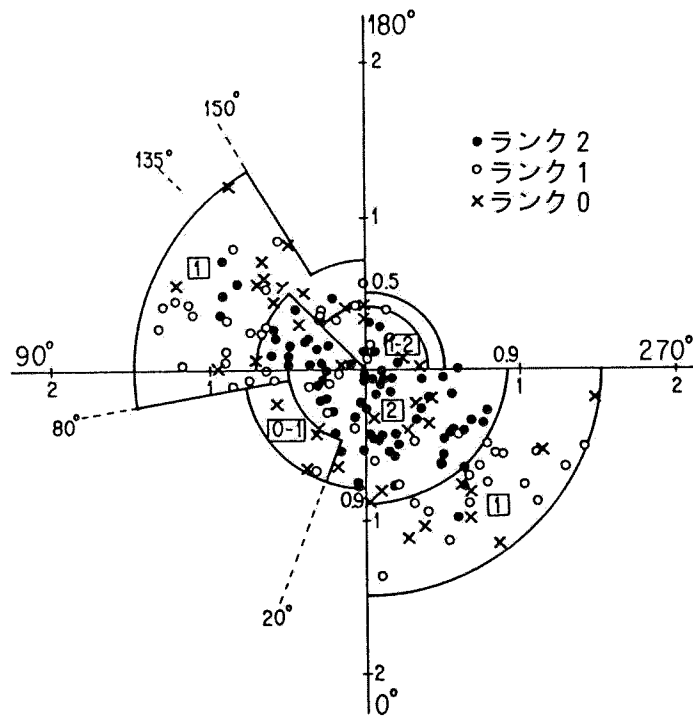


図 4-5 北部地域における気圧傾度と濃度ランク

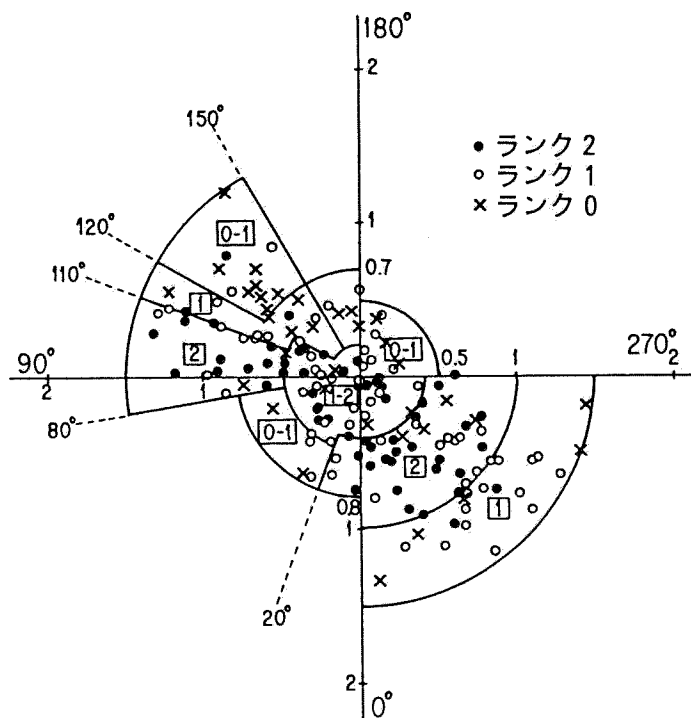


図 4-6 南部地域における気圧傾度と濃度ランク

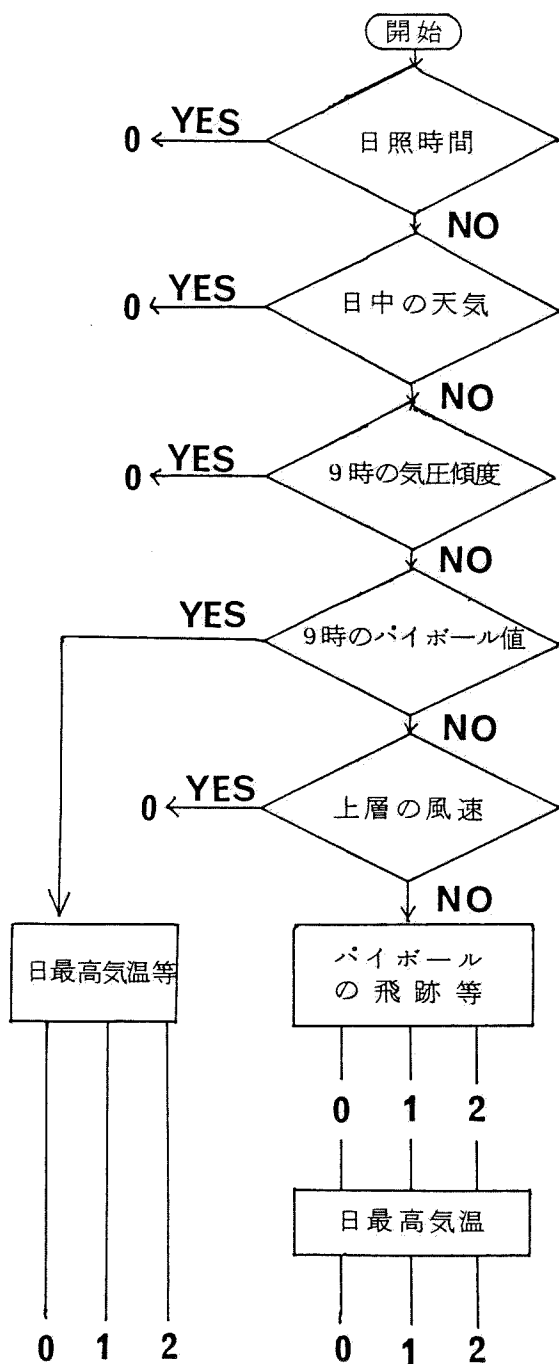


図 4-7 オキシダント濃度ランク予測のフローシート

表 4-7 使用した変数

オキシダント濃度			
$X_1^{(0)}$	日射量	$X_1^{(1)}$	$X_1^{(0)}$
$X_2^{(0)}$	気圧傾度(大きさ)	$X_2^{(1)}$	$1/X_2^{(0)}$
$X_3^{(0)}$	気圧傾度(向き)	$X_3^{(1)}$	$1/X_4^{(0)}$
$X_4^{(0)}$	パイロットバルーン (大きさ)	$X_4^{(1)}$	$99.7+23.3\cos(X_3^{(0)})+20.0\cos(3X_3^{(0)})$
$X_5^{(0)}$	パイロットバルーン (向き)		

表 4-8 予 測 式

線型モデル		$-20.2+0.108 X_1^{(1)}+127 X_3^{(1)}+0.561 X_4^{(1)}$ (R - 0.73)
GMDH モデル	$X_1^{(2)}=Z_2^{(1)}$	$32.0+381 X_3^{(1)}+0.000115 X_1^{(1)2}-330. X_3^{(1)2}$ (R - 0.78)
	$X_2^{(2)}=Z_5^{(1)}$	$1.33+20.1 X_2^{(1)}+0.692 X_4^{(1)}-0.916 X_2^{(1)2}$ (R - 0.61)
	$y_2 = Z_1^{(2)}$	$-86.0+0.765 X_1^{(2)}+1.52 X_2^{(2)}-0.00441 X_2^{(2)2}$ (R - 0.83)

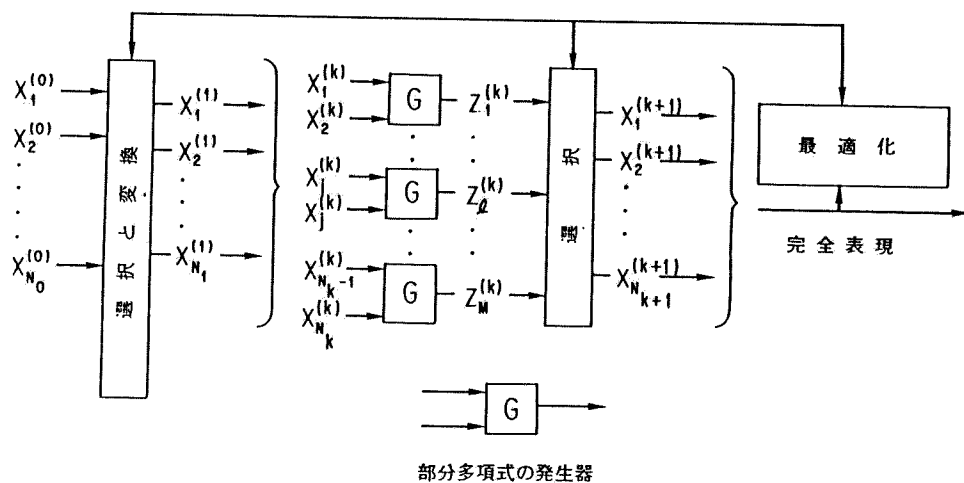


図 4-8 GMDH アルゴリズムの構造

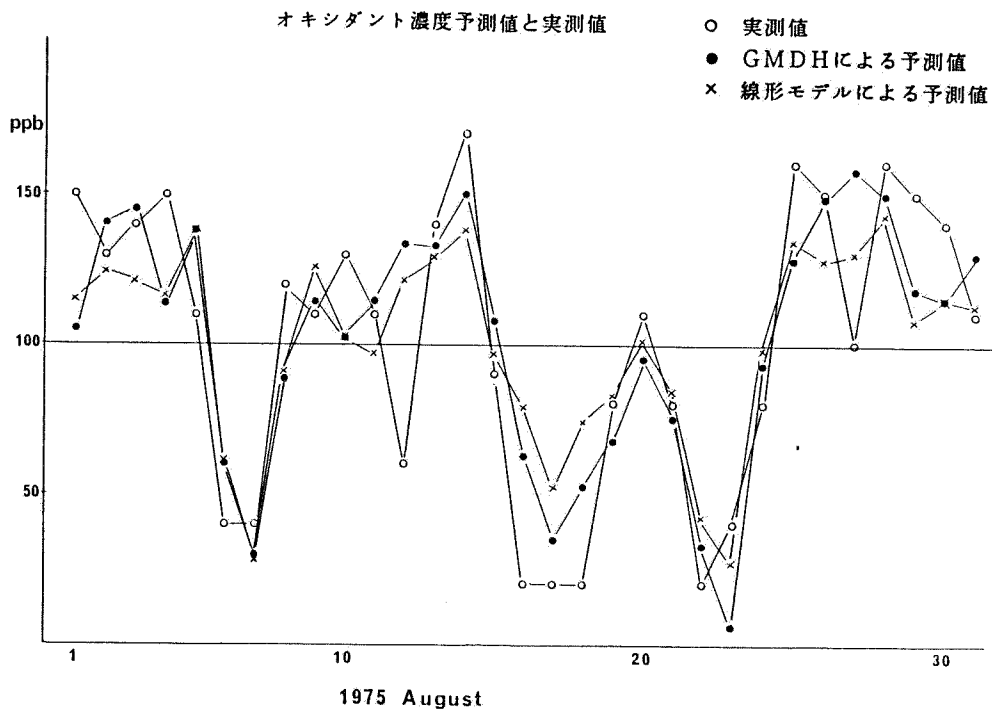


図 4-9 オキシダント濃度実測値と予測値

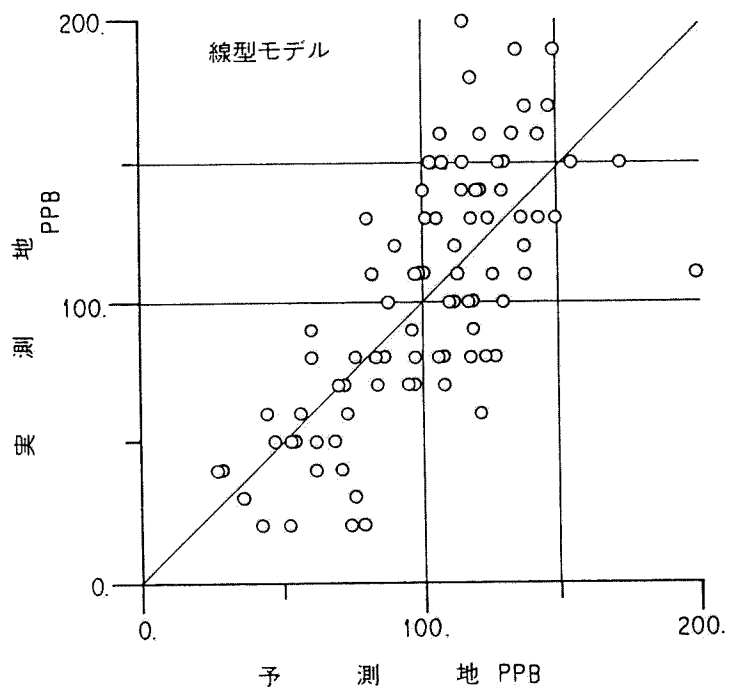
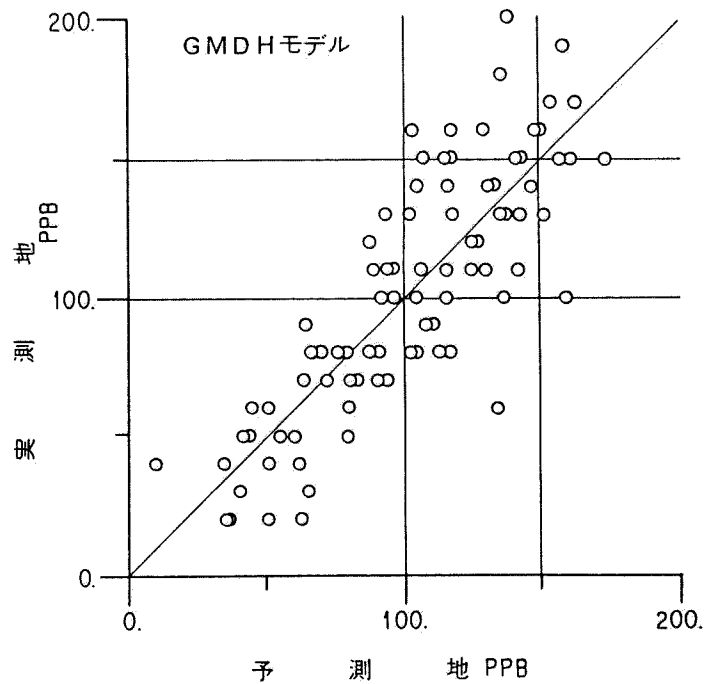


図 4-10 オキシダント濃度実測値と予測値の散布図

第5章 自動車排出ガスによる道路内汚染の解析

5.1 はじめに

わが国の自動車保有台数は昭和60年現在、約 4,600万台に達しており、アメリカ合衆国に次いで世界第2位となっている¹⁾。国土総面積がアメリカ合衆国の約 $1/25$ であるのに対し、自動車保有台数は $1/4$ 強であり、単位面積当たり、6倍となっている。また、この15年間の保有台数増加率は 263%で先進国中最も高い伸び率を示している。したがって、自動車排出ガス防止のためにエンジンの改善をはじめ種々の排ガス制御装置が開発されているが、市街地における自動車交通による NO_x をはじめとする汚染物質の影響は依然として深刻である。特に道路内汚染は著しく、最近はディーゼル車の増加によって、その黒煙及び有害化学物質による汚染も憂慮されている。また、積雪寒冷地でのスパイクタイヤによる道路周辺の粉じん汚染も深刻である。

自動車排出ガスによる大気汚染をシュミレートするための数学モデルはこれまでに数多く提案されているが、そのほとんどがガウス型拡散モデルを基本として修正されているもので、自動車走行道路を線源とし、発生源高さを地上近くの低煙源としたものである。Waltersモデル²⁾、Robertsモデル³⁾、EPAモデル⁴⁾、GMモデル⁵⁾、JEAモデル⁶⁾、などが代表的である。これらはいずれも道路周辺が平坦な場合、高速道路からの風下方向への汚染物質の到達を解いているものであり、周辺が建物に囲まれた道路内の汚染物質の挙動をシュミレートしたものではない。道路内の汚染物質の濃度予測に関する数学モデルには船舶技術研究所モデル⁷⁾、Georjiiモデル⁸⁾、日本機械学会研究グループモデル⁹⁾などがある。これらの数学モデルはそのパラメータに道路内の気象要素を用いているため、あまり実用的ではない。

本章では道路内の大気汚染成分の濃度予測のために入手可能な道路上空の

気象要素をパラメータとして用いる新しい数学モデルを構築した。また、数学モデルの妥当性を検討するためにフィールド測定及び水理模型実験を行った。

5.2 道路内の自動車排出ガス濃度予測のための数学モデル

5.2.1 数学モデルの条件

こゝでは都市の自動車交通による道路内汚染を的確に制御するために用いる数学モデルの構築について述べる。道路交通をリアルタイム制御するための数学モデルはできるだけ簡単で、精度よく、しかも使用するパラメータ等は入手可能なもの、すなわち、モニタリングステーションで常時測定されているものが望まれる。

前述した従来から提案されている数学モデルは次のような欠点を持っている。

1. 拡散現象を忠実に表現することを主目的として開発されたものであるため、モデルが複雑すぎる。
2. パラメータの中には測定不可能なものあるいは決定困難なものが含まれている。
3. モニタリングステーションの観測項目、測定値等を考慮せずに作成されている。したがって、利用する場合は改めて測定する必要がある。

したがって、これらの数学モデルは、リアルタイム制御の目的に適用するには必ずしも実用的ではない。以上を考慮して、新しい数学モデルを検討した。

5.2.2 新しい数学モデルの提案

自動車排出ガス濃度予測モデルに必要とされるパラメータを表5-1 に示す。

このうち変数となるものはモニタリングステーションでの測定項目でなければならない。自動車排出ガスのモニタリングシステムの構想には図5-1 のようなものが考えられる。短期予測の場合は図5-1 のコンピュータを利用してリアルタイム処理を行うことが目標となる。そのためには、モニタリングステーションで測定されている項目で予測できる数学モデルを構築する必要がある。この点を特に注意して数学モデルを検討した。

通常、現象解析の立場で得られる数学モデルは必ずしも、その対象の制御にうまく適用できるものではない。むしろ利用しようとする制御の目的が明確な場合は現象もさることながら、この目的に適した数学モデルを立てる方が効率的であることは一般に認められるところである。

実用的で簡単な数学モデルを作成するため、以上の点を考慮して、道路条件を次の3つの場合に分けて考える。

1. 道路の両側あるいは片側に構造物がある場合
2. 道路の両側に構造物がない場合
3. 交差点の場合

- 1) 道路の両側あるいは片側に構造物がある場合

拡散はランダムな分子運動または、渦運動の結果として物質が系のある部分から他の部分へ輸送される過程である。一般に拡散方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_i \frac{\partial C}{\partial x_i} \right) + Q \quad (5-1)$$

と要約される。

ここで、 Q : 拡散物質の発生強度 (単位時間、単位体積当りの発生量)

乱流拡散は流体の不規則な渦運動によって起こる。もし、物理量の瞬間的な量がその物理量の平均値と平均値からの変動量によって表せるならば、すなわち

$$C = \bar{C} + c', \quad U_i = \bar{U}_i + u_i' \quad (5-2)$$

を仮定すると、非圧縮性流体に対して次式が成立する。

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{U}_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} - \bar{u}^i \bar{c}^i \right) + Q \quad (5-3)$$

したがって、平均運動による C の分布は分子拡散と渦運動による輸送に支配される乱流拡散係数 K を導入し

$$-\bar{c}^i \bar{U}_i = K_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} \quad (5-4)$$

と表すと、(5-3)式は

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{U}_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ (D_i + K_i) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} \right\} + Q \quad (5-5)$$

となる。 D 、 K の実際の大きさは時間的にも場所的にも異なる。水-NaCl系の場合、分子拡散係数は 18°C において $1.26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるのに対し小規模な水理実験における流水方向の拡散係数は $10^0 \sim 10^2 \text{ cm}^2/\text{sec}$ (流速 $1 \sim 7 \text{ cm/sec}$ において) となっている。また、 25°C の空気- CO_2 系の分子拡散係数は $0.164 \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるのに対し、道路内の拡散係数として日本機械学会の研究グループは $10^0 \sim 10^1 \text{ m}^2/\text{sec}$ としている。

実際に数学的に取り扱うには、複雑な乱流の結果として生じる平均的な物質拡散を拡散係数 K で代表させ、拡散の基礎式として次式が用いられている。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(K_i \frac{\partial C}{\partial x_i} \right) + Q \quad (5-6)$$

(5-6)式に対して、その両辺を y と z 方向について平均化し、

$$\frac{1}{HB} \int \int_A \frac{\partial C}{\partial t} dy dz = \frac{1}{HB} \int \int_A (-U \cdot \text{grad } C) dy dz + \int \int_A (\text{div } D \cdot \text{grad } C) dy dz + \int \int_A Q dy dz \quad (5-7)$$

ここで H :建物高さ B :道路幅である。

A は $-\frac{B}{2} \leq y \leq \frac{B}{2}$, $0 \leq z \leq H$ の範囲を示す。

(5-7)式に境界条件として

$$z = H \text{ のとき } -D_r \frac{\partial C}{\partial z} = \lambda(C - C_s) \quad (5-8)$$

$$z = 0 \text{ のとき } -D_r \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (5-9)$$

とし、 $U_y = U_z = 0$

$$D_y = 0$$

を加味すると、

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial x^2} - U_x \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} - \left(\frac{\lambda}{H}\right)(\tilde{C} - C_b) + Q \quad (5-10)$$

ここに、 $\tilde{C} = \frac{1}{BH} \iint_A C(x, y, z) dy dz$ である。

ここで、 C : 道路内任意の点の一酸化炭素濃度

C_b : 道路上空の一酸化炭素濃度でバックグラウンド
の値と考える。

\tilde{C} : 道路内平均の一酸化炭素濃度

λ : 道路内から上空への空気量 (速度の元をもつ)

(5-10)式において $D_y = U_x = 0$ とし、排出強度として(5-10)式と異なり、単位面積、単位時間あたりに発生する汚染物質の量 (q)を用いることによって、

$$\frac{d\tilde{C}}{dt} = \frac{\lambda}{H} (C_b - \tilde{C}) + \frac{q}{H} \quad (5-11)$$

とする。さらに、定常状態 $\partial/\partial t = 0$ では

$$\tilde{C} = C_b + \frac{q}{\lambda} \quad (5-12)$$

ただし $\lambda = \lambda_x + \lambda_y$ とする。

(2) 道路の両側に構造物がない場合

この場合はこれまでに提案されている平坦な地形についての一般の拡散式の排出源を点源から線源あるいは面源に修正することによってそのまま適用できる。

排出ガスがガウスの拡散方程式に従って拡がると考える。

$$C(x) = \frac{2Q}{U} \frac{\exp\left(-\frac{H_e^2}{2\sigma_z^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)}{\sqrt{2\pi} \sigma_x \cdot \sqrt{2\pi} \sigma_z} \quad (5-13)$$

ここで $C(x)$: 風下方向を X 軸とする

H_e : 排出源の有効高さ

y : 水平方向の排出ガスの中心線からの距離

σ_y : 水平方向のCO濃度分布の標準偏差

σ_z : 鉛直方向のCO濃度分布の標準偏差

ここでの排出源の位置は自動車の排気管である。したがって排出口は地表面と等しいと考え、(5-13)式の $H_e = 0$ とする。(5-13)式は

$$C(x) = \frac{Q}{\pi \sigma_y \sigma_z U} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad (5-14)$$

となる。

排出源は道路上にきわめて数多く、広く分布し、しかも移動する。したがって、個々の排出源を別々に取り扱うことは不可能である。排出源は道路内で均一に分布していると仮定し、(5-14)式を点源のものから線源に修正する。図5-2に示されるように多数の等しい強さの点源が線上に並んでいると考える。図5-2では風向は車線に直角である。 y 方向、すなわち道路の横断方向の濃度は均一と仮定できるから、(5-14)式の y 方向の正規分布を表す項は1とみなされる。したがって(5-14)式は次のように簡単化できる。

$$C(x) = Q_L \left(-\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} (U \sigma_z)^{-1} \quad (5-15)$$

ここで Q_L : 単位長さ当りの排出量

(5-15)式によって解を求める場合、 Q_L 、 U のほかに分散 σ_z を知る必要がある。 σ_z は普通低層気象の安定性と到達点までの距離の関数として与えられる¹⁰⁾。 $\sigma_z = a x^b$ (5-16)

ここで x : 風下距離

a, b : 大気安定度に関するパラメータ

これについては種々の報告もあるが¹¹⁾、対象とする地域が限られるので野外測定によって実験的に適当な値を求めることができる。(5-15)式は排出源を線源と見なしているが、道路幅が広い場合あるいは、風向が道路と直角でない場合、排出源は面源と考える必要がある。この場合、面源が多くの密

な線源列からなっているとみなし各列すなわち線源が有限な幅 dr をもつと考える(5-15)式を r について積分する。

$$C_{(x)} = \int_{r_1}^{r_2} Q_A \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/4} (U \sigma_y)^{-1} dr \quad (5-17)$$

ここで Q_A : 単位面積当りの排出強度

r_1 : 線源の列数

(3) 交差点の場合

交差点付近に建物、構造物がない場合には(5-17)式がそのまま適用できる。この場合 Q_A の大きさ、範囲について検討する必要がある。

交差点付近に建物がある場合には単一道路内の拡散現象とかなり異なったものと考えられるが、次のように考える。

どちらかの道路について(5-12)式を適用し交わる道路からの汚染量の出入を推定して、その差の項を加えることとする。すなわち単一道路では y 軸方向への空気の移動量は非常に少ないことから、すべてを z 軸方向だけの空気の移動と仮定し、 λ による移動量だけとしたが、交差点においては交わる道路からの、あるいはその道路への移動空気量が大きいため λ へのしわよせは無理と考えた。図5-3において風向(WD)が $0 \leq WD < \theta_1$ のときは

$$C = C_b + \frac{q}{\lambda_x + \lambda_y} + C_{xy} \quad (5-18)$$

ここで C_{xy} : x 軸から y 軸道路への拡散と y 軸道路から x 軸道路への侵入量の差として仮定した濃度

また $\theta_2 < WD \leq 90^\circ$ のときは

$$C = C_b + C_{yx} + \frac{q}{\lambda_x + \lambda_y} \quad (5-19)$$

$\theta_1 \leq WD \leq \theta_2$ のときは、 x y 道路から 45° ずれた図5-3の鎖線の道路を仮定し(5-12)式を適用する。この場合も側面の考慮が必要である。ほかの象限についても同様と考える。したがって、交差点における濃度予測モデルとして次式を一般式とする。

$$C = C_b + C_R + \frac{q}{\lambda} \quad (5-20)$$

交差点の場合は交差する道路からの空気の移動と共に、信号待ちなどによる排出限の運転条件が複雑なため、濃度に大幅な変化があり、その実態を詳細に把握する必要がある。以上の数学モデルを提案しているが、今後の解析によって修正する必要がある。

5.2.3 評価と考察

大気汚染予測のための数学モデルの構築には2つの考え方がある。

1つは発生源から排出された汚染質が大気中をどのように移動して、地上に達するかという過程を理論的に組み立てるもので、もう1つは、汚染質の伝播過程はブラックボックスとして実際の現象から要因分析などによってモデル式を作成する方法である。前者の場合にも実際には境界条件その他の過程において現象分析の立場をとらざるを得ないことが多く、純理論的に数学モデルを作成することは困難である。後者の場合、モデル式による予測値が正確であっても発生源からの拡散過程が不明であるため、制御へのフィードバックが的確に行えない欠点がある。しかし、自動車排出ガスを対象とした場合、局所性が強いため、排出源は対象としている道路上の自動車に限定してよい。したがって、現象モデルの予測値であっても、それが正確に当たれば適切な制御手段が講じられることとなる。ここで提案したモデルは両者の中間的な考えによっている。すなわち、実際の現象を解析しながら理論的に検討している。つぎに(5-12)式を項目別に検討する。

C_b はここでは気圧配置の関数としているが、実際には気圧配置をポテンシャル分類することによって変動するものと考えられる。

固定発生源の場合には、プロセスを詳細に調査することによって、排出量を正確に算定できる。しかし、ここで問題としている自動車の場合は排出量

が自動車の燃料、車種、運転条件などの1次要素、道路構造、道路の用途、時間条件などの2次要因によって変動する。したがって、(5-12)式の精度を高めるには q の正確な予測が必要となる。 q を予測するために、全ての要因を正確に把握することは困難なので、西田ら¹²⁾ が提案している道路条件別の放出係数によって排出強度を求めることを検討した。

$$Q' = \text{放出係数 (g/台/hr)} \times \text{交通量 (台/hr)} \quad (5-21)$$

λ はここで提案している数学モデルの特徴的なパラメータである。 λ は上空風速 u と道路、建物条件などの関数と考えているが、線型で表現しうるか、非線型となるかは実験を重ねて求める必要がある。道路と両側の建物で囲まれている場合、上だけがあいている。したがって、道路上面での空気移動量 λ は理論的にも納得のいくものである。(5-12)式の C はその透導過程からも道路断面濃度の平均値として求められる訳であるが、実際には道路端の方が濃度が高く、それを代表濃度として求める必要がある場合も生じてくる。したがって、(5-12)式を次のように書きかえて、断面内の任意の点の濃度 C_i を求める。

$$C_i = C_a + \frac{Q}{\lambda_i} \quad (5-22)$$

(i は断面内の任意の座標)

ここで、 λ_i は i 点における λ となり仮想の移動量と考える。(5-22)式が成立するかどうかは実測による検討、モニタリングステーションデータによるシュミレーションによって確かめねばならない。

次に(5-17)式であるが、交差する道路の影響がパラメータ C_R で代表できるかどうか、 C_R がどのような関数になるか理論的根拠はなく、実測によって妥当性を確かめねばならない。(5-20)、(5-21)式について問題になるのは、 σ_z の決定である。これは実測によってかなり詳しく分類が可能と考えられる。

以上の数学モデルのうち、(5-12)式についてその妥当性を確かめるための野外実測を行った。

5.3 道路内汚染の野外実測

5.3.1 測定場所および測定方法

野外実測は、大阪において典型的な市街地の道路条件をもっている御堂筋を選び、夏季と冬季の各2日間実施した。測定地点は図5-4のとおりである。測定項目は汚染成分の指標としてCOを選びそのほかに、風向、風速、気温および交通量とした（ただし気温は冬季のみ）。

CO濃度の測定は容量20 lのビニール製バッグを用い、10分間空気を採取した。道路上は地上約1mの位置、側面は地上 10, 20, 30mの各位置にビル屋上からビニールパイプをつり下げ、屋上に設置したポンプにより吸引した。また塔屋45mの位置で上空空気を採取した。採取した空気は非分散型赤外分析計によって定量分析した。測定は4日間とも午前9時30分から午後6時30分まで、1時間30分間隔で毎日7回行った。交通量はその都度全車線(8車線)について5分間測定したが、車種別には行わなかった。気温もその都度アスマン温度計によって地上とビル屋上で測定した。風向、風速は風車型自記風向風速計によってビル屋上で測定した。

5.3.2 結果と考察

主な測定点の地上濃度と交通量の日変化は図5-5のとおりである。これは夏季の測定結果であるが、CO濃度と交通量はほぼ等しい変化を示している。

図5-5では午後3時30分のCO濃度と交通量が一致していないが、冬季の結果では全ての時間帯について一致している。

図5-6は、AA'断面およびBB'断面の濃度分布平均プロファイルである。これは冬季の結果であるが、夏季もほぼ等しい結果を示している。道路上空

の風速に対して、道路内では風下側が低く、風上側が高い濃度を示している。これは道路内において図5-7のような風の流れている結果と考えられる。したがって実際には道路内平均濃度を求めることよりも、風上側の濃度を求める必要がある。

拡散パラメータ λ を縦軸とし、上空風速 u を横軸とした λ と u との関係のそれぞれの場合の例を図5-8～10に示している。 u は同一風向の場合だけを採用し、 λ は次式から計算した。

$$(5-12) \text{ 式より} \quad \lambda = \frac{q}{C - C_b} \quad (5-23)$$

ここで、 C_b は冬季における測定結果の平均値1.1ppmと過去の実測からの回帰式

$$C = \frac{A}{3,000} N + 1.0 \quad (5-24)$$

A : 気象要素地形などで決まるパラメータ

N : 交通量 (台/hr)

C : CO濃度1時間値 (ppm)

におけるバックグラウンド値 1.0ppm とから $C_b = 1$ を採用した。採出強度 q は、ここでは次式を用いた。

$$q = e \times \frac{n}{v} \times \frac{1}{B} \quad (5-25)$$

ここで q : CO排出強度 ($m^3/m^2 \cdot sec$)

n : 交通量 (台/sec)

B : 道路幅 (m)

v : 自動車の空間平均速度 (m/sec)

e : 1台の車が単位時間に排出するCO量 ($m^3/sec \cdot 台$)

λ が図5-8～10で示しているような一次式 $\lambda = au + b$ あるいはそれに近い簡単な式で実用的に表せられるので、(5-12)式が短期制御の目的に実用化

しうる可能性が大きい。以上について、さらに詳細に検討するため、水理模型によるシミュレーションを行った。

5.4 水理模型によるシミュレーション

5.4.1 水理模型の相似性

(5-12) 式のパラメータ λ の関数関係をあらゆる気象条件、道路構造について検討するため水理模型実験によってシミュレートした。実験を行うに当たって、水理模型実験の妥当性をまず検討した。その結果に基づいて装置の大きさ、実験の方法等を決定した。

大気拡散の実験は風洞を用いて行われるのが普通であるが、ここではそれに代えて水理模型を使って実験することにした。風洞、水理模型にかかわらず模型実験を行う際の基本的な条件は「模型と原型の間に相似性が確認できること」および「模型によるデータが合理的に原型に対して解釈されること」である。流体による物質の相似とそれを支配する渦流を含めた流動の相似を考察する。

1) 拡散現象の相似性

(5-1) 式は水平方向の乱流拡散係数 k_{xy} と垂直方向の乱流拡散係数 k_z が一定であると仮定すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + Ux \frac{\partial C}{\partial x} + Uy \frac{\partial C}{\partial y} + Uz \frac{\partial C}{\partial z} \\ = K_{xy} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + q \end{aligned} \quad (5-26)$$

上式を無次元化した式が原型 (prototype) と模型 (model) で等しければ、両者の現象が相似である。そのためには、その係数である次の無次元量の一致が必要となる。

$$\left(\frac{L}{Y}\right)_p = \left(\frac{L}{Y}\right)_m \quad (5-27)$$

$$\left(\frac{K_{xy}}{U_0 L}\right)_p = \left(\frac{K_{xy}}{U_0 L}\right)_m \quad (5-28)$$

$$\left(\frac{LK_x}{U_0 Y^2}\right)_p = \left(\frac{LK_x}{U_0 Y^2}\right)_m \quad (5-29)$$

$$\left(\frac{Q_0 L}{U_0 C_0}\right)_p = \left(\frac{Q_0 L}{U_0 C_0}\right)_m \quad (5-30)$$

ここで、 L : 水平方向の代表長さ

Y : 垂直方向の代表長さ

U : 代表流速

Q : 代表排出量

C : 代表濃度

(Subscriptのpは原型を、mは模型を意味する)

これら 4つの式を同時に満足させることはほとんど不可能である。水質汚濁の問題を取り扱う沿岸海域等の水理模型では^{13), 14)} 広域な範囲を研究の対象とするために水平方向は、縦方向と比較すると非常に大きくなる。このような場合には実験施設や計測機器による制約から、また水深が小さすぎると粘性境界層の効果が強調され過ぎることなどから歪模型が使われる。しかし、本研究の対象となる道路内汚染を問題とする場合は、幾何学的相似を満足させることは可能である。したがって、代表長さを L で表すと(5-29)式は

$$\left(\frac{K_x}{U_0 L}\right)_p = \left(\frac{K_x}{U_0 L}\right)_m \quad (5-29)'$$

と表せる。一方、(5-30)式は後で述べるが、計測機器の精度や実験施設等によって制限されるものである。ここでは、樋口¹⁵⁾や井上¹⁶⁾らの研究を考慮して、まず、(5-28)式と(5-30)式が原型と模型で一致するように模型を作る。ついで(5-30)がどの程度満足されているかを考察する。次に、乱流拡散係数 K に重要な影響を及ぼすと同時に物質輸送を支配する流動について、その相似性を考察する。

2) 流動の相似性

非圧縮性流体に対する運動方程式は渦動粘性係数が一定である場合、ベクトル表示は次のようになる。

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \mathbf{g} + \varepsilon \nabla^2 \mathbf{U} + \frac{\mathbf{F}}{\rho} \quad (5-31)$$

ここで、 \mathbf{U} ：速度ベクトル

P ：圧力

ρ ：流体の密度

ε ：流体の渦動粘性係数

\mathbf{g} ：重力の加速度

\mathbf{F} ：流体の単位体積に働く重力以外の外力

(5-31)式の各項を無次元化する。流動が相似であるためには原型と模型の間で次の無次元数を合わせ必要がある。

$$F^* = \frac{U_0^2}{gL} \quad (5-32) \quad \text{Re}_\varepsilon = \frac{U_0 L}{\varepsilon} \quad (5-33)$$

ここで F はフルード数である。なお、 Re_ε は分母に流体の動粘性係数ではなく、渦動粘性係数をもつものである。したがって、従来のレイノルズ数とは異なり、乱流レイノルズ数と称される無次元数である。渦動粘性係数 ε と乱流拡散係数 K は、それぞれ運動量と、物質輸送に関与する係数である。しかし、乱流中の輸送現象を研究する際、異なった物理量（運動量、熱量等）の輸送プロセス間に、analogyが成立するかどうかを調べることは意味のあることである。したがって、analogyの研究は早くから行われており、工学的には一応、近似的に $K=\varepsilon$ とすることが許されている¹⁷⁾。

その場合には(5-29)式と(5-33)式は一致することになる。

以上、拡散現象と流動の一般的な相似則を検討したが、これらすべての条件を満足させることは、通常の実験装置では不可能に近い。普通は現象を支配する因子の内から影響の強いものを順次取りあげて、それらのいくつかについて相似則を適用している。

5.4.2 模型の縮尺およびデータの解釈

スケール比は従来、実験装置の制約や計測機器の精度に基づいて、ある程度経験的に決定されてきた。本実験ではまずそれらの制約条件は考えずに、純粹に相似則からスケール比を決定する。次にその決定の過程とデータの解釈について述べる。

幾何学的相似は満足させることができると仮定する。そこで道路内の水平方向と垂直方向の乱流拡散係数について考えてみる。日本機械学会の研究グループは実測データの解析から拡散係数を次のように定めている。

$$K_y = 1.2 + 0.5 |U| \quad (5-34)$$

$$K_z = 3.9 + 0.182 + 0.5 |U| \quad (5-35)$$

この値は道路幅24m、両側の建物高さ26mの場合の実測データから求めたものであり、道路条件により多少は変化するであろう。しかし原型の拡散係数に関する情報としては、この程度で充分であり、水平および垂直方向とも $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{sec}$ の大きさであると推定される。一方、模型における拡散係数は実際に模型を作ってみなければわからない値であるが、過去の水槽実験^{18), 19)}で測定された拡散係数から、ほぼ $1 \sim 10 \text{ cm}^2/\text{sec}$ の大きさであると仮定し、これを採用する。なおスケール比を求めるには拡散係数の値に加えてもう一つ長さ L か、もしくは速度 U のどちらか 1つを決定する必要がある。そのために流動を支配するフルード数相似をとる。

$$\frac{L_m}{L_p} \varepsilon L_r = U_r^2 \quad (5-36)$$

(ε はオーダを表し、添字 r は模型の原型に対する縮尺比を表す)

これを (5-29)' 式に代入し、拡散係数を一括して K で表すと

$$L_r = K r^{2/3} \quad (5-37)$$

が成立する。前述の仮定より $K r = 10^{-4}$ とおくと、スケール比は

$$L_r = 10^{-8/3} = 2.2 \times 10^{-3} \quad (5-38)$$

となる。したがって速度比は (5-36) 式より

$$U_r = 4.64 \times 10^{-2} \quad (5-39)$$

となる。また時間比は長さの比を速度の比で割ったものであり

$$T_r = 4.74 \times 10^{-2} \quad (5-40)$$

と決定される。

したがって(5-37)式、(5-38)式、(5-39)式を用いて実験データを原型の値に換算できる。拡散パラメータは、速度の元をもつから、流速と同様に、(5-38)式を用いて翻訳した。これらの結果は野外実測の結果とほぼ一致している。

5.4.3 実験装置及び実験方法

模型の縮尺を以上のように定めた水槽を用いて種々の道路条件、気象条件に対して、道路内濃度分布を測定し、拡散パラメータを定量的に把握した。そして濃度の時間的变化や道路内流動パターンを観察し、拡散パラメータに関する現象を定性的に調べた。

1) 実験装置

実験には 図5-11 に示す短型水槽を用いた。模型は道路が水槽中の流れに対し直角に走っていると仮定して道路条件を定めた。汚染源は線源とし道路の中央に一連の点源として配列した。実験装置の概略を 図5-12に示す。

2) 実験方法

(i) 道路断面内濃度測定

道路幅と建物高さを 図5-11 に示すようにつくり、建物上の流速は越流ぜきの高さで流量を代えて調節した。その値は単純に、マノメータから読んだ流量を断面積で除して算出した。実験設備などの制約により流速は 5cm/sec ~ 25cm/secの範囲で行った。

トレーサはNaCl (0.02~0.1N)を使用し、白金製電気伝導度検出セルを水槽

中央縦断面内に設置して濃度を測定した。トレーサーの単位時間当りの放出量は、実験の最初と最後にトレーサー容器の水深を計ることによって計算した。実験中のトレーサー水位の減少による放出量の変化は大きくても7～8%であり、断面平均濃度における影響は無視することにした。

(ii) 濃度の時間的変化の測定

本研究では定常状態での(5-12)式を最も実用的な予測モデルであると考えている。しかし、CO濃度の時間的変化が遅く、交通量が変化してもCO濃度がすぐには変化しない場合には、濃度変化の時間的遅れ、すなわち非定常過程を考慮した式

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\lambda}{H} (C_0 - \tilde{C}) + \frac{Q}{H} \quad (5-41)$$

を用いる必要があろう。実測では交通量の変化とCO濃度の変化の間には、それほど時間的なずれはみられなかった。このことを確かめ、同時に(5-12)式を使用することの可否について検討するために濃度の時間的変化を測定した。測定点は高い濃度が予想される風上側の道路上コーナーに設置した。一定量で放出していたトレーサーをステップ的にストップさせた後の濃度変化を記録した。

5.4.4. 結果と考察

ここでは水理模型実験による大気拡散過程シミュレーションの妥当性を、野外実測結果と照らし合わせることによって吟味し、これを確認した後に種々の水理模型実験結果を解析し、これに考察を加えた。

1) 拡散パラメータに関する実測結果と実験結果の比較

夏季において御堂筋で測定した道路両側の歩道の平均濃度に基づいて求めた拡散パラメータと、模型実験から求めた結果とを図5-13に示す。模型の建物高さを原型に換算すると実際の建物より5m程高くなる。また模型から求め

た拡散パラメータは文字通り断面平均濃度に対するものであり、実測のそれとは若干異なる。しかし道路内大気拡散という複雑な現象を単純化した数式モデルによって取り扱い、その数式モデルに含まれる唯一のパラメータが図5-13のように実測と模型実験でほぼ対応するということは、この実験の妥当性を示すものである。図中の2本の曲線は実験からの回帰直線の95%の信頼区間を示すものである。図5-14に実験条件を変えた場合の結果を示す。

ここで(5-29)式の相似条件を吟味する。トレーサーは検定曲線からくる制約により、0.1NのNaClを使用し、排出量はほぼ80ml/minであった。したがって模型における(5-30)式の無次元数は流速を13.9cm/secとすると

$$\left(\frac{Q_0 L}{U_0 C_0}\right)_m = 0.96 \quad (5-42)$$

一方原型では、交通量を100台/分、 $T_1 = 300^\circ \text{K}$ とすると、

$$\left(\frac{Q_0 L}{U_0 C_0}\right)_p = 0.39 \quad (5-43)$$

これからわかるように、排出量に関する無次元数は模型と原型とでかなり近い値を示している。

実験では建物上の流速が5cm/sec以下の条件を避けた。これは模型では流速が小さくなるにつれて断面内の乱れも小さくなるのに対し、原型では自動車の動きによって大気はかなり乱されているために、流動条件の相似性が成り立たないと考えたためである。本実験は、自動車の動きによる乱れよりも上空の風による乱れの方がより道路内拡散に関して支配的であると考えられる場合について行ったものである。この範囲については、すでに述べてきたように原型と模型の間に相似性が認められ、したがってデータの解釈も、信頼性があると考えてよい。

2) 濃度の時間的变化とモデルの検討

建物高さが模型で5.0cm、7.7cmの場合についてトレーサー濃度の時間的变化を図5-15に示す。トレーサーをストップさせた時間を○印で、初期濃度が

95%減少した時刻（一般に（最終濃度／初期濃度）の5%以内に達する時間は応答時間といわれ、ほぼ時定数の3倍である）を図の上から求め、これを●印で示す。一方(5-41)式より理論的に求めた集中系の応答時間 T は

$$T = \frac{H}{\lambda} \ln 20 \quad (5-44)$$

となり、これを①で図上に示す。この結果を表5-2にまとめる。

こうして求めた時間を原型での値に解釈すると表5-2の()内の値になる。もちろんこれらの値は拡散パラメータの値によるが、おおよそ数十分のオーダーである。すなわち通常の場合では応答が相当早いといえる。したがって、道路内汚染を定常状態での数式モデルで扱うことは、それほど不適當ではない。

しかし、 λ がごく小さな値の場合には濃度変化の応答が遅いので非定常的な変化（過渡）の状態を無視することができず、したがって定常式の使用の可否を再検討する必要がある。 λ の値がどの程度まで定常状態での数式モデルが使用可能であるかはモデルの使用目的による。

3) 拡散パラメータの数式化とその考察

両側の建物高さを一定として、道路幅を種々変えた場合の実験から、拡散パラメータ λ を道路の関数として

$$\lambda \sim f_1\left(\frac{B}{H}\right) \cdot \frac{U}{H} \quad (5-45)$$

と仮定し、 $f_1(B/H)$ の関数を実験的に求めたのが図5-16である。 $f_1(B/H)$ の関数として3次曲線を仮定し、それぞれの項を求めると次式が得られた。

$$f_1\left(\frac{B}{H}\right) = 10.3\left(\frac{B}{H}\right)^3 - 44.8\left(\frac{B}{H}\right)^2 + 58.3\left(\frac{B}{H}\right) - 13.7 \quad (5-46)$$

ここに H は建物高さ、 B は道路幅

次にこの関数をもとにして両側の建物高さが異なる場合について拡散パラメータ λ を実験から数式化したのが、図5-17である。

$$f_2(\Delta H \cdot B) = 0.355 \times 10^{-2} (\Delta H \cdot B)^2 - 0.193$$

$$(\Delta H \cdot B) + 0.495 \quad (5-47)$$

ここに ΔH = 風上側建物高さ - 風下側建物高さ、結局本実験では拡散パラメータ λ に関して次の実験式が得られた。

$$\lambda = f_1 \left(\frac{B}{H} \right) - \frac{U}{H} + f_2(\Delta H \cdot B) \quad (5-48)$$

ここに、 f_1 は (5-46) 式で、 f_2 は (5-47) 式で与えられる。また、 H は左右の建物高さの平均値である。

これらの結果から両側の建物高さが等しい道路条件では道路幅と建物高さが等しい場合に拡散パラメータの値は大きくなることがわかった。これは地面近くから上空の自由境界線まで汚染物質が輸送されるプロセスを考えると理解できる。色素を使って模型内の流動パターンを観察した結果を図5-18に示す。

(a) では上、下に 2つの循環流が生じ、下側の循環流の流速は非常に小さく、dead zoneに近い状態であり、(c)でも上向きの流速は風上側に近いほど小さく部分的にdead zoneらしきものが発生している。したがってこれら2つとも発生源から上空まで汚染物質が輸送される効率は非常に悪く、拡散パラメータは小さな値をとると考えられる。これに対し、(b) の場合はほぼ断面内全体に1つの卓越した循環流が観察される。循環流の平均流速と上空の流速との関係を求めたのが図5-19である。これをみると循環流の平均流速は上空の流速の約3分の1であり、上空の流速に対して linear な関係にあることがわかる。またこの輸送効率は建物高さが低いほど言い換えると発生源と上空の自由境界層との距離が短いほど良いといえる。これは距離が長くなればそれだけ流線から離れて周囲に拡散して行く量が増加し、自由境界線に達する絶対量が減少するからであろう。こう考えて (5-45) 式の分母に H の項を入れた。

両側の建物高さが異なる場合は、前節の実測結果の考察でも述べたように、風下の建物を高くして道路内の大気を乱した方が拡散パラメータの値は大きくなる。ただ(5-48)式の $\Delta H \cdot B$ の項についてはこれが f_1 と和の形になるという現象的根拠はなく、全くの実験式である。

5.5 要約

本研究では 5.2で理論的に誘導した自動車排出ガス成分の道路内における挙動を求める数学モデルを構築し、そのモデルの妥当性を検討するために、5.3において野外実測を5.4において水理模型実験を行った。それらの結果は次のとおりである。

1. 道路内の濃度予測を行うための新しい実用的な数学モデルを構築した。
2. こゝで提案した数学モデルは、拡散パラメータ λ を導入することによって極めて簡単な式となっている。
3. モニタリングステーションのオンラインデータのみによって予測できる数式となっている。
4. 野外実測および水理模型実験から数学モデルの妥当性がほぼ認められた。
5. 拡散パラメータ λ は上空風の一次式となることが確認できた。また、 λ は道路条件、すなわち、道路幅、周辺建物高さの関数となることが認められた。

しかし、こゝで使用した水理模型が非常に小さく、無次元数のすべてを一致させることができなかったことなどに注意する必要がある。

表 5-1 数学モデルのパラメータ

項 目	要 素
排 出 量	交通量, 車種, 走行条件
気象要素	風向, 風速, 温度, 湿度, 日射量, 雨量
道路条件	道路幅, 道路構造, 道路付近の構造物

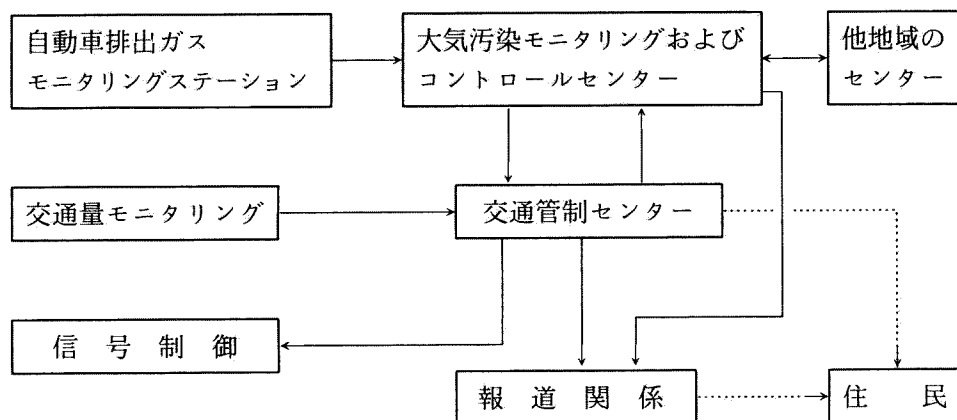


図 5-1 自動車排出ガス制御システムの構想

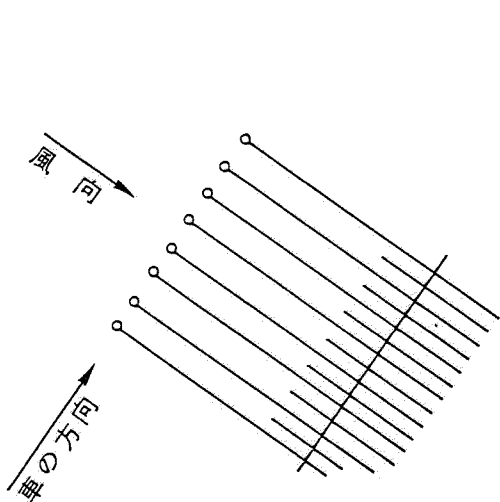


図 5-2 車の流れと風向の模式図

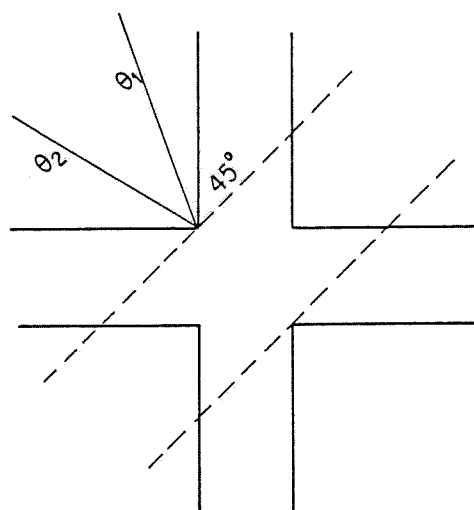


図 5-3 交差点と風向の模式図

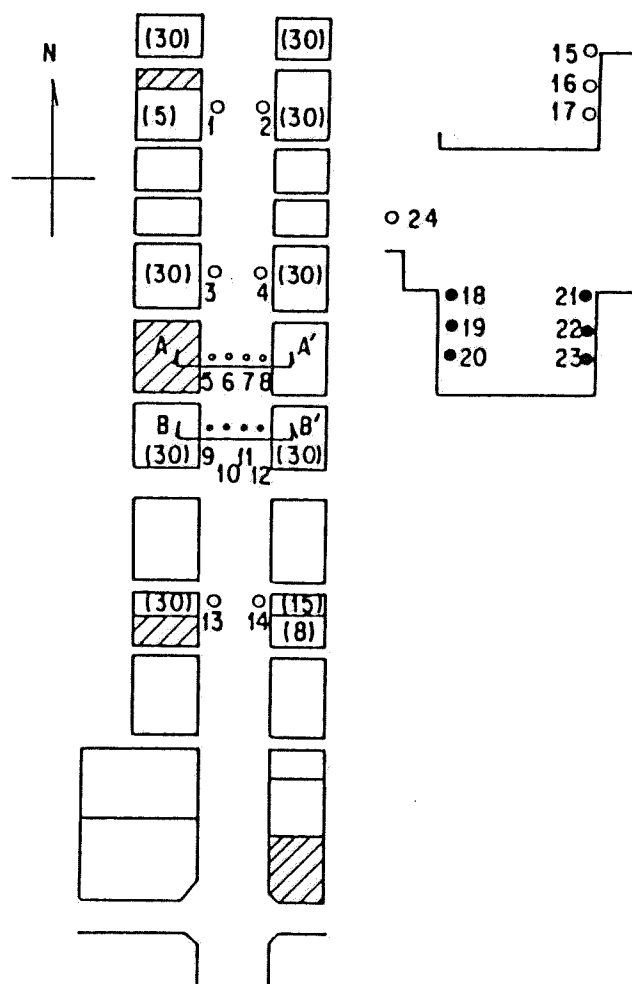


图 5-4 测定地点周边图

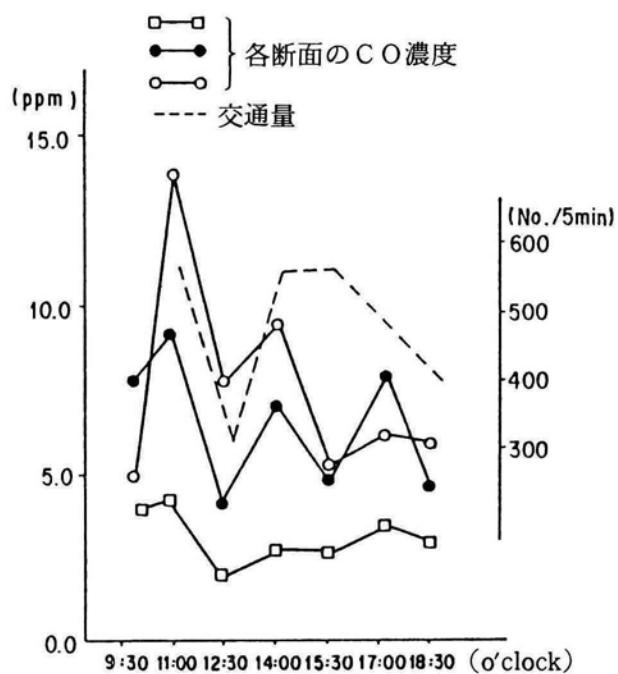


図 5-5 CO 濃度と交通量の日変化

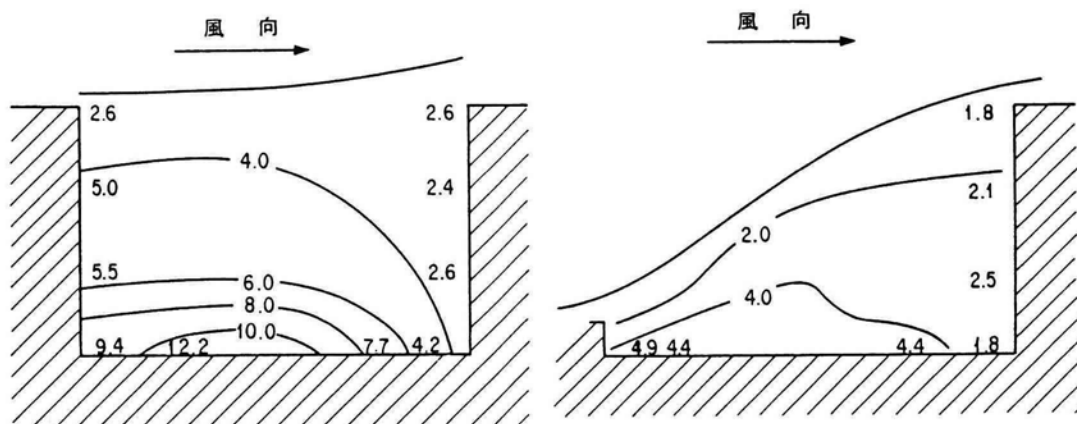


図 5-6 道路断面図の CO 濃度分布

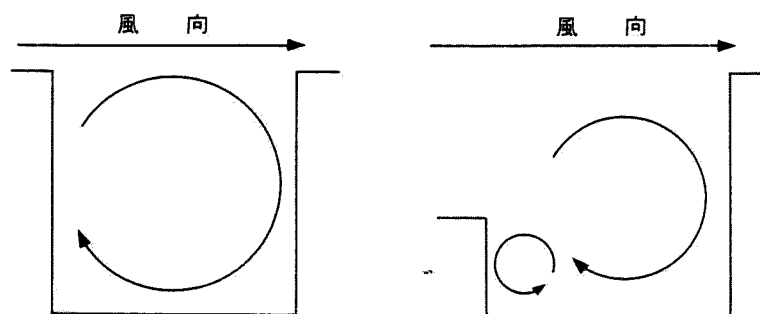


図 5-7 道路内での風の流れ

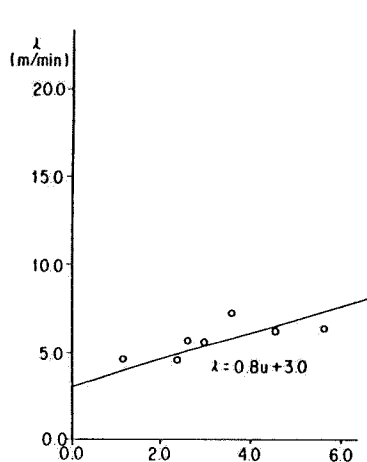


図 5-8 拡散パラメータ λ と上空風速との関係

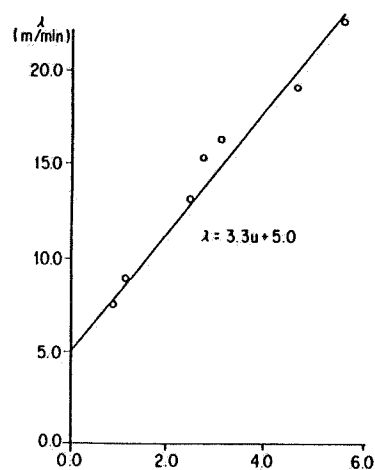


図 5-9 拡散パラメータ λ と上空風速との関係

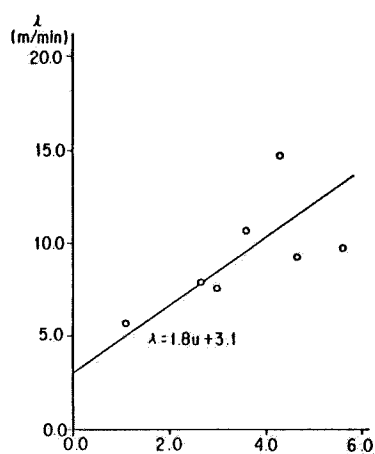


図 5-10 拡散パラメータ λ と上空風速との関係

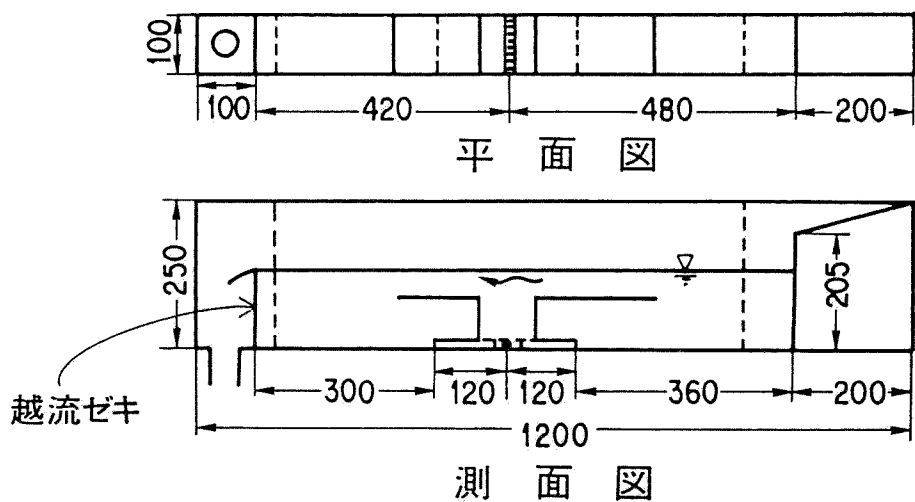


図 5-11 実験に用いた水槽

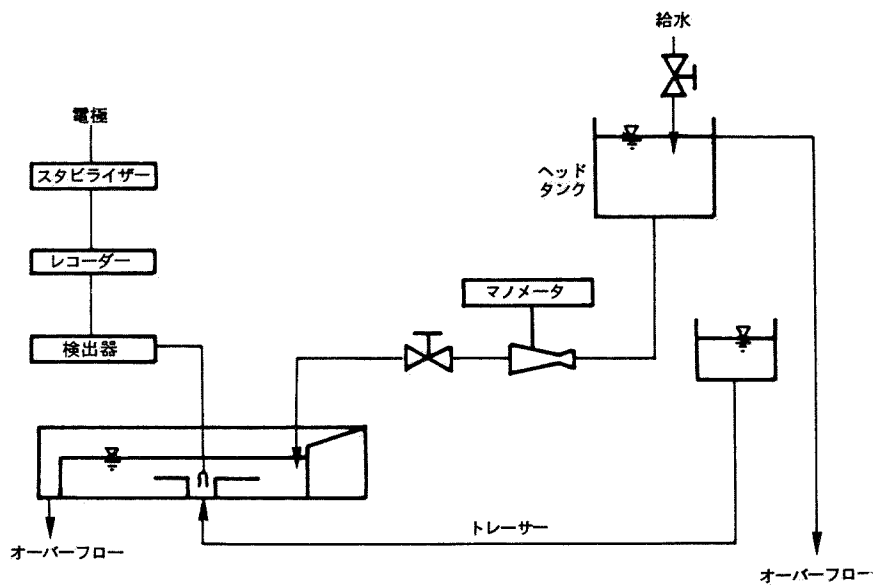


図 5-12 実験装置の概略

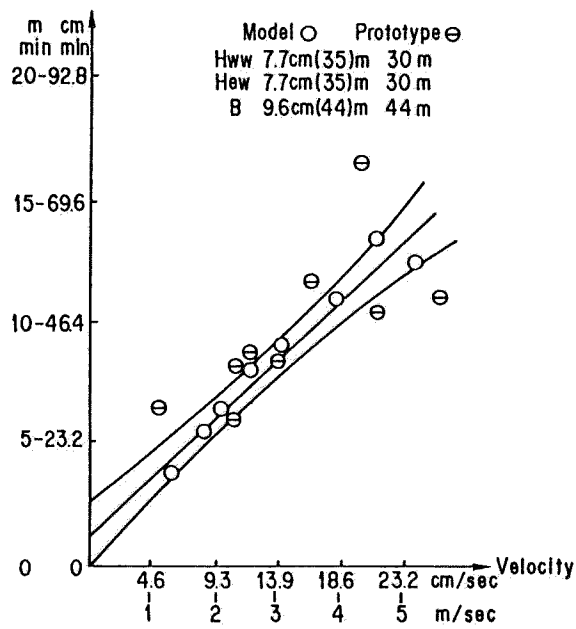


図 5-13 拡散パラメータの実測値と実験値の比較

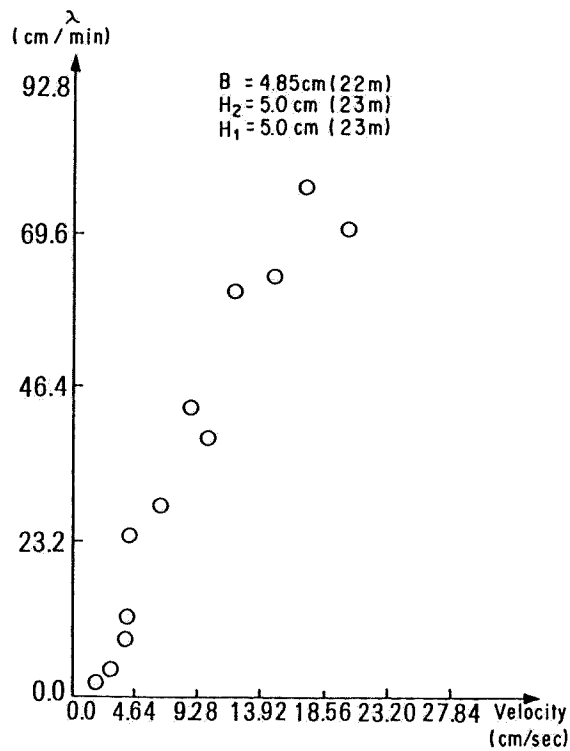


図 5-14 実験条件を変えた時の拡散パラメータ

表 5-2 拡散パラメータと応答時間の関係

H = 5.0 cm			H = 7.7 cm		
λ (cm/sec)	T (sec)		λ (cm/sec)	T (sec)	
	実測値	計算値		実測値	計算値
0.20 (2.6)	95	74.6 (27)	0.17 (2.2)	112	135.8 (49)
0.49 (5.9)	42	32.9 (12)	0.42 (5.4)	60	55.3 (20)
0.61 (7.9)	25	24.6 (9)	0.63 (8.1)	40	36.9 (13)

() : 原型への換算値 [m/min], [min]

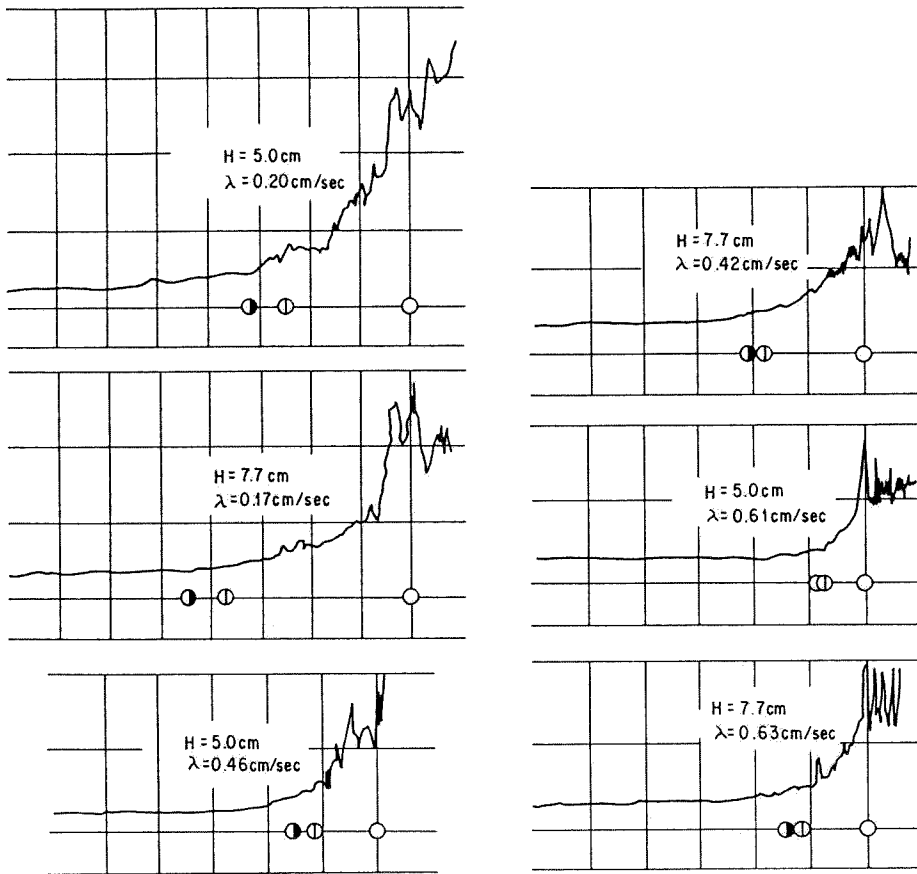


図 5-15 トレーサー濃度の時間的变化

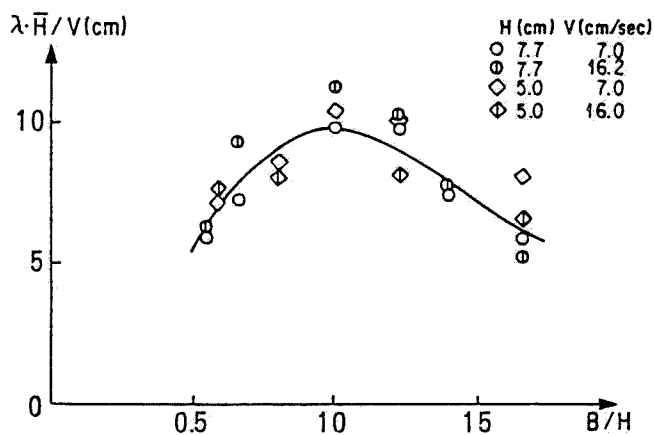


図 5-16 拡散パラメータと B/H の関係

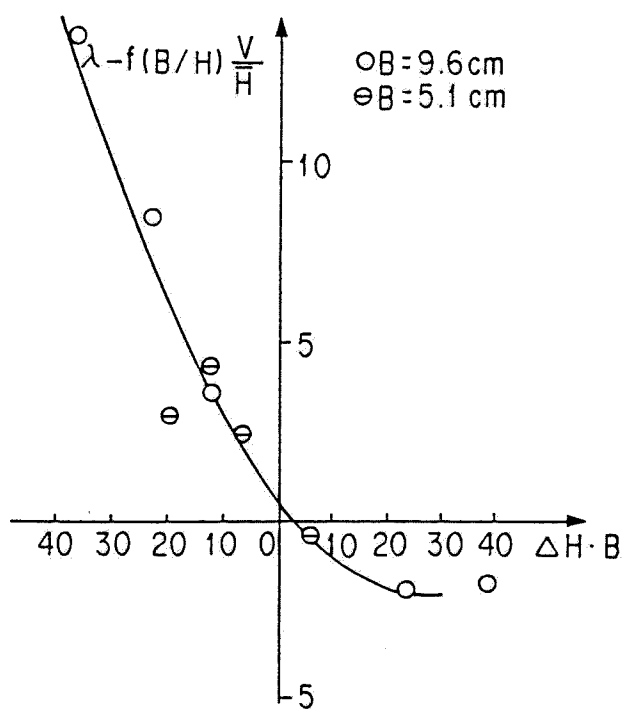


図 5-17 拡散パラメータと B, H の関係

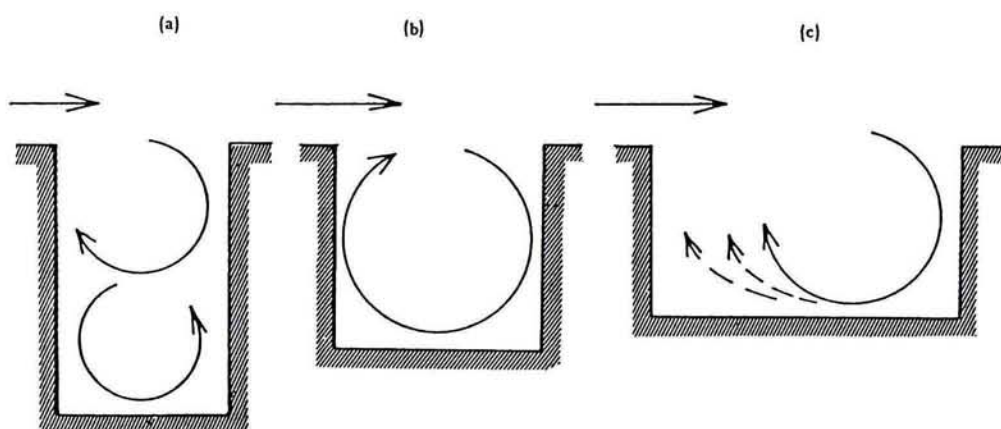


図 5-18 水理模型による断面内の流跡線

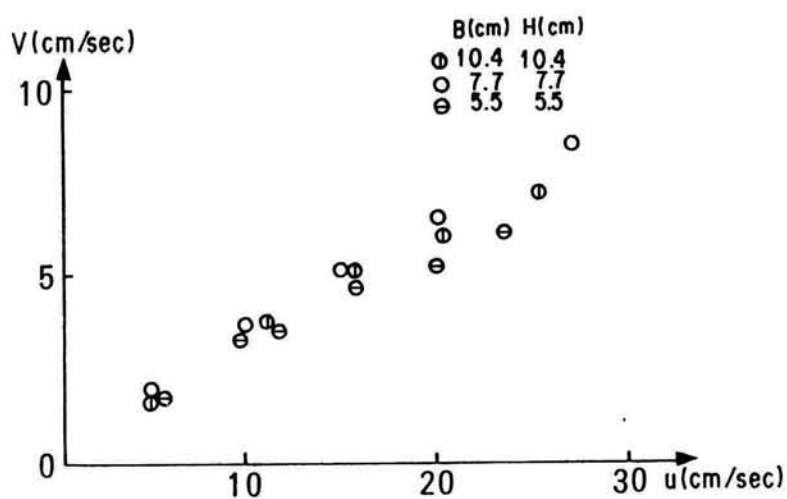


図 5-19 道路内の流速と上空の流速との関係

第2編 大気汚染成分の計測・検索に関する研究

第6章 大気汚染ガス状成分およびエアロゾル中の炭素成分の計測に関する研究

6.1 はじめに

環境汚染成分の計測手法、モニタリングに関する研究は環境科学の多くの分野の底辺を支える地味ではあるが極めて重要な研究である。

環境汚染の現象解析、シミュレーション、評価とそれに基づく制御手法の確立などのためにはそれぞれの対象成分について、目的に応じた適切な計測手法の選択およびモニタリング体制が必要である。本章では大気汚染成分のうち、広域的な汚染成分として従来から問題となっている SO_2 などの無機系ガス状成分のための新しい簡易サンプラーの開発と、ミクロスケールにおいてもグローバルスケールの観点からも最近重要視されているエアロゾル中の炭素成分の標準的分析法の提案についての研究を行った。

6.2 ガス状成分測定のための新しい簡易型サンプラーの開発

6.2.1 強制通風式シェルターを用いた二酸化鉛法による硫黄酸化物の測定

二酸化鉛法による硫黄酸化物の測定はサンプリングの簡便さ、経済性などの利点を有することから古くから多くの地域で汚染状況の把握などの目的に利用されている。しかし、最近では、燃料重油の低硫黄化の推進などによって全国的に SO_2 濃度レベルは著しく低下している。したがって、従来から用いられている通常のシェルターを用いた二酸化鉛法による測定では感度不足のため、上記の目的には使用が困難となっている。¹⁾また、一般に簡易測定法は気象要素の影響を受け、そのため測定精度が問題となることが多い。

本研究は一般に簡易測定法の欠点である測定精度および検出感度を向上させるための新しいシェルターの開発に関するものである。ここで考案したシェルターは次の課題の解決を目標として行ったものである。

- 1) 低濃度レベル域での汚染成分の測定が十分行えること

2) 気象要素のうち最も測定精度に影響を与える風の影響を除去すること
簡易サンプラーで風の影響を避ける方法には、シェルター内の風速をできるだけ小さくする方法と、一定風量を与える方法とがある。前者はサンプラーへの汚染成分暴露量が少なくなり、感度が悪くなるため、こゝでは後者の方法を採用した。新しく開発したシェルターの実用性及び有効性を確かめるため、室内基礎実験およびフィールド測定を行った。

6.2.2 実験装置および実験方法

従来の自然通風式シェルターによる二酸化鉛法はシェルター内を通過する空気量が外気の影響を大きく受けて単位時間当たり一定にはならない。風の影響をできるだけ除去し、常に、一定量のガスを暴露できるよう強制通風式シェルターを新しく開発した。図6-1 に新しく設計した強制通風式シェルターの概略を示す。

強制通風式シェルターの性能を検討するために以下の実験を行った。

1) 室内実験

室内実験は二種類の装置を用いて行った。

ガス暴露チャンバーによる性能試験

図6-2に概略を示したガス暴露チャンバー（仕様は表6-1のとおり）内に小型風洞（断面500W X 500H X 2,000Lmm）を設置し、風洞内に自然通風式シェルターおよび強制通風式シェルターを並べて実験を行った。ガス暴露チャンバー内はSO₂標準ガスを所定の濃度にコントロールし、風洞内は風速をコントロールした。

風洞によるシェルター内風速の測定

密閉回流式大気拡散用風洞（測定部長さ24m、高さ2m、風速制御範囲0.1～10.0m/s）を用いて、強制通風式シェルターと自然通風式シェルターの

内部風速を風洞の風速 0.5m/s ごとに測定した。風洞の一般風はピトー管、シェルター内の風速はサーミスタ風速計を用いて測定した。

2) フィールド測定

両方式のシェルターを用いた二酸化鉛法による硫黄酸化物の測定を青森県および大阪府のそれぞれ 3 地点、計 6 地点において 1 年間行った。青森県での測定地点は、八戸市の第二魚市場、八戸市庁、六ヶ所村の尾鮫小学校の 3 地点で、青森県下での高汚染地域、中程度の汚染地域及び非汚染地域の 3 地点を選定した。大阪府は大阪市内 2ヶ所、南部の高石市内 1ヶ所を選んだ。大阪市内の 2ヶ所はほぼ同程度の汚染地域、高石市はそれよりやや低い汚染地域と考えられる。従来型シェルターは青森県では百葉箱、大阪府では長谷川式シェルターを用いた。

6.2.3 結果と考察

1) 室内実験の結果

ガス暴露チャンバー内での SO_2 濃度と両方式のシェルターによる二酸化鉛法の測定結果を図 6-3 に示す。図によると実験の濃度範囲では両方式とも極めてよい直線性を示している。また、強制通風式シェルターは自然通風式シェルターと比較して 2~3 倍の感度を示しており、低濃度レベルでも十分実用可能との見通しが得られた。図 6-4 は SO_2 濃度を一定 (1.0ppm) の条件で小型風洞の風速を変えた場合の自然通風シェルターの実験結果である。風速は装置の都合で 2m/s までしか変えられなかったがこの範囲では従来から言われている $Y = aX^b$ (Y : PbO_2 値, X : 風速, a, b : 定数)²⁾ともよく一致しているが、実験の範囲では十分直線性がある。

大型風洞を用いたシェルター内風速の測定結果を図 6-5 に示す。測定した風速の範囲 ($0.5 \sim 5\text{m/s}$) では強制通風式シェルターの内部風速は風洞の風速

にかかわらずほぼ一定値(平均 1.63 m/s)を示し、自然通風式シェルターの内部風速は風洞の風速の上昇とともに増加していくことが確認された。この結果から、強制通風式シェルターは実用の範囲では風の影響をほとんど受けないことが実証された。

2) フィールド測定の結果

青森県と大阪府で得られた強制通風式シェルターによる二酸化鉛法の値と溶液導電率法による SO_2 の測定値との関係をそれぞれ図6-6、図6-7に示す。使用したシェルターの仕様が青森県と大阪府で多少異なるために回帰直線の傾きは同じではないが、どちらもよい相関を示している。表6-2に両方式の二酸化鉛法と導電率法との回帰式及び相関係数を示した。また、フィールド測定においても、強制通風式シェルターを用いた場合、自然通風式シェルターの2~3倍の感度を得られており、室内実験の結果と良く一致している。これらの結果から、強制通風式シェルターを用いた二酸化鉛法はフィールドにおいて従来型シェルターに比べてより高感度、高精度の測定が可能であることが確認された。

今回は PbO_2 法による SO_2 濃度の測定に用い、その有効性を確かめたが、本シェルターはトリエタノールアミンろ紙法による SO_2 、 NO_x 、 HCl などの測定にも利用できる。

6.3 エアロゾル中の炭素成分の分析法の検討

6.3.1 分析法統一化の必要性

大気エアロゾルは固定発生源、移動発生源等の人為起源によるものと、土壌の舞上がり等による自然起源によるものがある。ボイラーをはじめとするばい煙発生施設、ディーゼルエンジン等の自動車が発生源となるエアロゾルの主成分は不完全燃焼の炭素、いわゆるブラックカーボンである。ブラック

カーボンはその自身人体に影響があるが、グローバルスケールの気象学的観点からは対流圏下層における太陽光の吸収を支配する因子としても重要である。ディーゼル車から排出されるエアロゾル中にはブラックカーボンの他に、極微量で人体に影響を及ぼすベンツピレン、ニトロ化多環芳香族等の有機系炭素も含まれ、環境中での挙動が問題となっている。

環境中のエアロゾルを効率的に制御するためにはその起源を正確に同定することが必要である。そのために、リセプターモデルによる発生源の推定が行われている。リセプターモデルは通常エアロゾル中の各種の微量元素が放射化分析等によって求められ、利用されているが、エアロゾル中の主成分である炭素成分の分析値を利用することも有効である。この他にも、エアロゾルに関する有益な情報を得るためには、エアロゾル中の主成分である炭素成分の正確な値を求めることが必要である。このように、エアロゾル中の炭素成分の分析は重要であるにもかかわらず、国際的にも炭素成分の標準的な分析法はまだ示されていない。

エアロゾル中の炭素成分は全炭素 (Ct)、元素状炭素 (Cae)、有機系炭素 (Cae) 及び炭酸塩炭素 (Cco₃) に大別される。各炭素成分の分離法、分析法は数多くあり³⁾～⁷⁾、その設定条件によっては異なった値となる恐れがある。最も多く利用されている熱分離法で同一試料を分析した場合でも、分離温度、加熱雰囲気の違いによって異なった結果が得られている。

このうち、Cae と Cao は前述したように環境分野で重要な役割を果たしており、その分別分析法の確立が必要である。Cae と Cao との分離方法には現在、次の 5 種類の方法がある。

1. 溶媒抽出法⁸⁾～¹²⁾ メタノール、エタノール、ベンゼン、N-ヘキサンなどの溶媒中でCaoを分離する方法
2. 熱分離法¹³⁾～¹⁷⁾ 活性気流中 (O₂, 空気中)、不活性気流中 (N₂, He中)

で加熱し、 CaO を分離する方法

3. 湿式分解法^{18) ~ 20)} 硝酸などの鉍酸で CaO を分解する方法、この方法では CaCO_3 も分解される

4. 光学的方法^{21) ~ 24)} Ca に特異な光吸収特性を利用し Ca を測定する方法

5. 組合せ法^{25) ~ 28)} 溶媒抽出法と熱分離法、あるいは熱分離法と光学的方法を組み合わせ、より高精度の分離を行う方法

本節では以上の中から、またそれらを改良して最も適切で実用的な方法を統一的手法として提案するため、以下の調査および実験を行った。

6.3.2 炭素成分のラウンドロビン分析とその結果

大気エアロゾル中の炭素成分の分析が、環境科学分野の多くの研究機関で行なわれているが、各炭素成分の分離手法および定量手法は目的に応じて、また、分析機関によって異っている。

本研究では、分析方法の現状の把握ならびに統一化の方向の検討のために、共通試料（都市大気粒子、ディーゼル排出粒子、底質標準試料）によるラウンドロビン分析を実施した。参加機関は、25機関（国立大学 2、国立試験研究機関 4、地方公害研究機関13、民間機関 7）である。

分析項目は Ct 、 Cae および CaO とし、分離および定量は各機関独自の方法で行うこととした。

表 6-3に参加機関の仕様、分析計、検出器、 CaO 、 Cae の分離条件、 Cae または Ct の燃焼条件、分析項目をまとめた。分析計は、炭素分析計を使用しているものが大部分であり、検出器は 熱伝導度検出器(TCD) (17機関)、水素炎イオン化検出器(FID) (3機関)、非分散型赤外線検出器(NDIR) (4機関)が用いられている。 CaO 、 Cae の分離や測定に溶媒抽出法、光学的方法を用いたものがそれぞれ、1 機関ずつあり、その他はすべて熱分離法を使用していた。しか

し、その分離条件は表6-3 に示したように極めて多様であり、不活性ガス中の熱分解における分離温度は 300～ 800℃、空気または He/O₂中のそれは300～450℃であった。

なお、表6-3 にスモークメーターで C_{ae}のみを測定した機関のデータは載せていない。

5 回繰り返し測定の平均値、標準偏差の評価から、1 機関を除く参加各機関の室内精度は十分であると判断した。しかし、参加各機関における室間のそれは、表6-4 に示した全共通試料のC_t, C_{ae}, C_{ao}の分析値の変動係数から明らかのように極めて低い、C_t の変動係数からみても都市大気粒子、ディーゼル排出粒子では、底質標準試料には考えなくても良い試料そのもののばらつきが存在する可能性が高い。分析を各機関独自の方法で行ったこと及び前述の共通試料の性状等により分析値の「ばらつき」を引き起こす要因は非常に多いが、分析精度の主な変動要因は次のとおりである。

1)分析計の種類 2)炭素成分の分離方法 3)分析値の決め方 4)ろ紙の位置及びロットの違い 5)試料の分取方法

ラウンドロビン分析結果の解析からC_{ae} とC_{ao} の分離で明らかになったことを以下にまとめる。

- 1) 25機関中23機関が熱分離法を用いている
- 2) 共通試料の種類によって結果が異なっている
- 3) 熱分離の雰囲気、加熱温度、加熱時間によって結果が異なっている
- 4) 溶媒抽出法など操作に熟練性を必要とするものの精度は悪い
- 5) ディーゼル排出粒子では溶媒抽出法と熱分離法との差は小さい

炭素成分のうち C_{ae}と C_{ao}の統一的分析法として次の3項目を必要条件とし、

- 1) 前処理操作ができるだけ容易なこと
- 2) 検出器が普及していること

3) 熟練を必要としないこと

さらに、以上のラウンドロビン分析の結果の評価から、熱分離法による分析法を選定した。

以下に熱分離法を用いてエアロゾル中の各炭素成分の特徴を実験的に検討した。

6.3.3 熱分離法による炭素成分分析法の実験

1) 試料

実験には次の3種類の試料を用いた。

- (1) 国立公害研究所屋上においてハイボリウムサンプラー（石英ろ紙 PALLFLEX 2500 QAOT使用）を用いて捕集した大気粒子状物質（以下「大気試料」という）
- (2) 国立公害研究所標準試料 NIES CRM No.1 (Pepperbush)²⁹⁾（以下「植物試料」という）
- (3) 国立公害研究所標準試料 NIES CRM No.8 (Vehicle Exhaust Particulates)³⁰⁾，（高速道路のトンネル内で捕集された試料で、以下「自動車排気粒子」という）

2) 装置

- (1) 自動天秤　： ザルトリウス製 443型（感量0.1μg）
 メトラー製 H542型（感量0.01mg）
- (2) 加熱炉　　： 柳本製 MT-2型用電気炉
 サーモライン製 1400型電気炉
- (3) 元素分析計： カルロエルバ社製 1106型
 キャリアーガス (He)： 30cm³/min
 燃焼炉温度： 1023℃

還元炉温度： 645℃

分離カラム充填剤： Porapak QS (50-80メッシュ)

検出器： TCD 型および NDIR 型を併用

(4) 質量分析計： 日本電子製 JMS-DX300 型

分析真空度： 1×10^{-5} Torr

昇 温： 70→400℃

イオン化法： 電子衝撃法 (E. I. 法)

試料注入量： $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$

試料導入法： 直接導入法 (D. I. 法)

3) 実験方法

大気試料は、直径 8mmφ の打ち抜きポンチで打ち抜いたろ紙片を試料とし、植物試料及び自動車排気粒子は、容量 1cm³の石英製秤量ビンに 20～30 mgを分取したものを試料として以下の実験を行った。

各試料の重量を正確に秤量した後、加熱炉を用い室温～700℃まで50℃間隔に設定した温度で、加熱時間を 5, 10, 15, 30分の4段階に分け各試料をそれぞれ加熱した。加熱中の雰囲気は、空気及びHe気流の2種類を用いそれぞれ同様の加熱実験を行った。加熱処理後、再び各試料の重量を正確に秤量し、その加熱減量を求め、元素分析計を用いて各試料中の残存炭素量を測定した。測定値のばらつきは、植物試料及び自動車排気粒子の場合いずれも5%以内であったが、大気試料の場合、ろ紙上に均一に捕集されていないため最大で20%あった。なお、各試料について、各条件下で加熱処理後、n-ヘキサン を用いて溶媒抽出し、質量分析計により、その抽出有機物の消失定性実験を行った。

6.3.4 結果と考察

1) n-ヘキサン抽出有機物の消失温度

大気試料のn-ヘキサン抽出有機物は加熱温度の上昇にともない徐々に減少し、加熱温度300～350℃の間で消失している。各季節ごとに捕集した大気試料について同様の実験を行ったが、どの季節のn-ヘキサン抽出有機物も加熱温度250～350℃の間で消失し明確な季節差は認められなかった。表6-5は、各試料中のn-ヘキサン抽出有機物の消失温度範囲を示したものである。この実験では加熱雰囲気の違いによらず同じ結果が得られている。サーマル分別法により炭素成分を分別する場合、それぞれの試料に応じたn-ヘキサン抽出有機物の消失温度以上の加熱温度を設定する必要がある。

2) 各試料の熱分離特性

植物試料、自動車排気粒子並びに大気試料について、Heおよび空气中で室温～700℃まで50℃刻み、10分間の分析条件で炭素分析を行い、熱特性を調べた。図6-8に、筑波で捕集した大気試料のHeまたは空气中での処理時間と全炭素(C_t)に対する残存炭素(C_r)の割合(C_r/C_t)を示した。図6-8より、He中では、処理時間に依らず C_r/C_t が比較的一定しているのに対して、空气中では処理時間と共に C_r/C_t が減少し、分析条件を決める上で処理時間は慎重に選ぶべきであることを示した。なお、この傾向は他の試料でも同様であるが、空气中での処理時間の増加に伴う C_r/C_t の変化の程度は温度によってかなり増減していた。

表6-6に、加熱処理雰囲気別に各試料の色調変化をまとめた。植物試料では空气中でも250℃付近から炭化が推定されたが、大気試料では不明確であった。この植物試料でみられた色調変化は、図6-9に示した熱処理前の試料質量(W_b)に対する炭素残存率(C_r/W_b)と熱処理後の試料質量(W_a)に対する炭素残存率(C_r/W_a)の変化とを比較すれば理解し易い。250℃付近までは雰囲気に残らない各種化合物の揮散や熱分解が、250℃以上ではそれに加えて炭化が生じ始め、He中では以後もその状態が継続していた。一方、空气中300℃以上で

は、揮散、熱分解や炭化に優先して灰化が起こっていると考えられる。自動車排気粒子についても植物試料と同様な実験を行ったが、大気試料の熱特性はむしろ后者のそれに類似していた。なお、自動車排気粒子では、He中500°Cを超えるとCr/Wb, Cr/Wa も一定になり、Caolは500°Cまでにほとんど揮散、熱分解していると推定され、その時のCr/Wb は空气中350~400°Cの値に近かった。

He中450~650°Cの間で熱処理した試料のCr/Wb は、ろ紙試料のいずれにおいても5%以内で一致していた。筑波で1年余にわたって採取した大気試料(17試料)について、He 中500°C/10分、空气中 300°C/10分と350°C/10分という分離条件を適用し、分析値の一致性を比較したところ空气中300°C/10分の値がHe 中の分析値に近かった。

以上に示した熱分離法の検出器は、元素分析計を用いたほとんどのものでは、炭素酸化後のCO₂を検出する熱伝導度検出器(TCD)であり、炭素分析計として考案されたものではCO₂を検出する非分散赤外線検出器(NDIR)やCO₂をCH₄に還元後に検出する水素炎イオン化検出器(FID)である。感度は、FIDが最も高い。しかし、通常ろ紙試料で分析する場合が多いため、ろ紙ブランクにより定量下限が決まるので、TCDやNDIRの検出感度で十分である。

6.4 要約

6.4.1 強制通風式シェルターについて

強制通風式シェルターを用いた風洞実験結果では、風速5m/sまでの範囲ではシェルター内風速は一定で、従来のシェルターに比べて風の影響を受けないことが証明された。また、PbO₂法による実験においても従来の方式に比べて、感度が約3倍良くなっていることが確認され、低濃度地域で利用できる見通しが得られた。

青森県、大阪府数地点における約1年間にわたる PbO_2 法による SO_2 濃度の測定結果は並行測定した溶液導電率法による測定結果との相関も高く、実用的に利用できる確信が得られた。

6.4.2 エアロゾル中の炭素成分の分析法について

エアロゾル中の炭素成分のうち Cae と Cao の分離分析法として熱分離法を統一的手法として実験的に検討したが、加熱雰囲気、加熱温度、加熱時間それぞれについて問題点があることが分かった。とくに活性雰囲気中では加熱時間によって分析値が大きく変動することが分かった。

不活性雰囲気中では有機系炭素の炭化による元素状炭素への移行が見込まれるが、加熱時間にかかわらず、安定した分析値が得られること、操作が容易なことなどを考慮して一般的な炭素成分の統一的分析法として、不活性ガス中での熱分離法を提案した。なお、検出器はTCD-GC、FID-GC、NDIRのいずれでも良く、またアルカリ吸収による重量法も含めた。

なお、目的によっては溶媒抽出法との組合せを考えることが必要であろう。

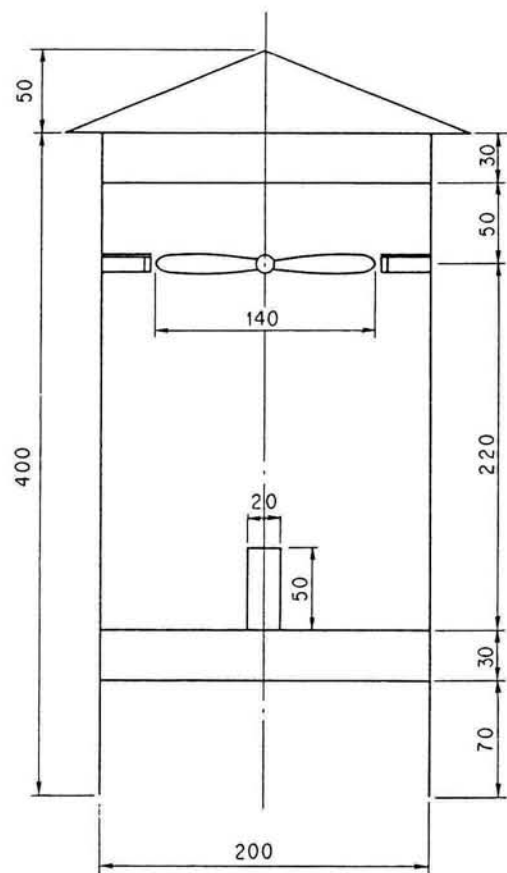


図 6-1 強制通風型シェルターの概略

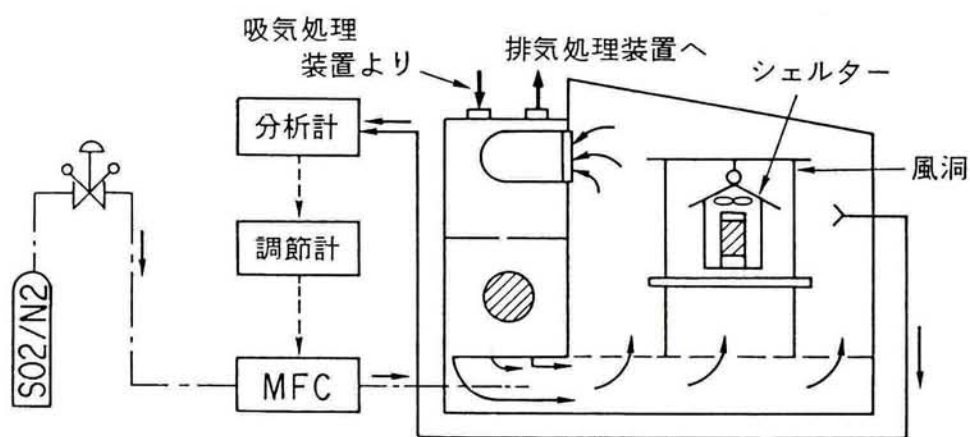


図 6-2 ガス暴露実験に用いたチャンバーの概略

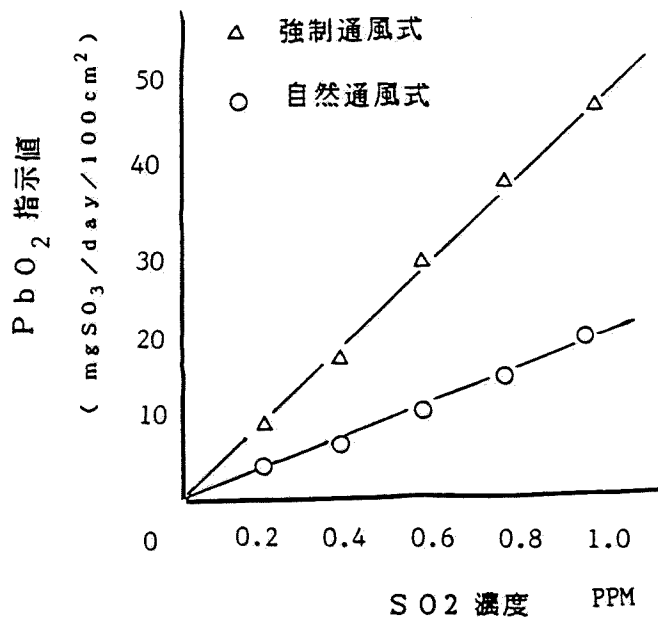


図 6-3 両シェルターによる実験値（ガス暴露チャンバー利用）

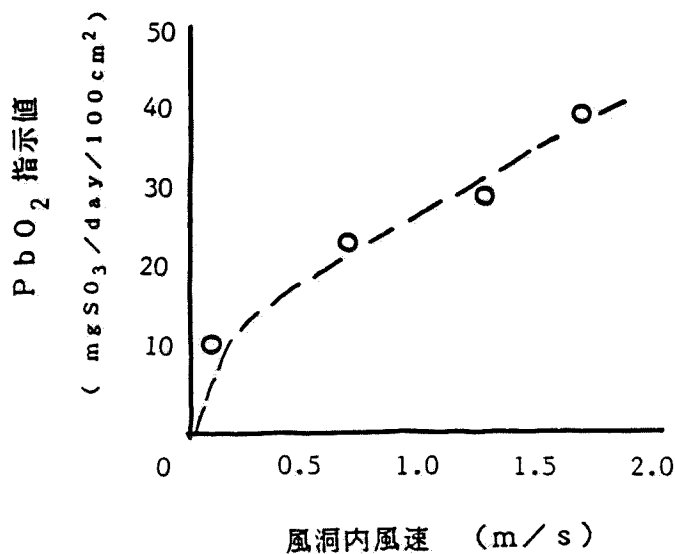


図6-4 従来型シェルターによる PbO_2 指示値と風速の関係

表 6-1 ガス暴露チャンバーの仕様

チャンバー規模	幅 2000 × 奥行き 2000 × 高さ 1800 mm
温度制御範囲	15℃ ～ 35℃ ± 1℃ 以下
湿度制御範囲	50 % ～ 80 % ± 7 % 以下
SO ₂ 濃度制御範囲	0.05 ppm ～ 2.0 ppm ± 3 % 以下

表 6-2 雨シェルターによる PbO₂ 法と導電率法との回帰直線

変 数	青 森 県		大 阪 府	
	回帰直線	相関係数	回帰直線	相関係数
自然通風式シェルター-(Y) SO ₂ 平均温度 (X)	$y=0.033x-0.072$	$r=0.8233$	$y=0.061x+0.118$	$r=0.3938$
強制通風式シェルター-(Y) SO ₂ 平均温度 (X)	$y=0.058x-0.118$	$r=0.9439$	$y=0.038x+0.020$	$r=0.8411$

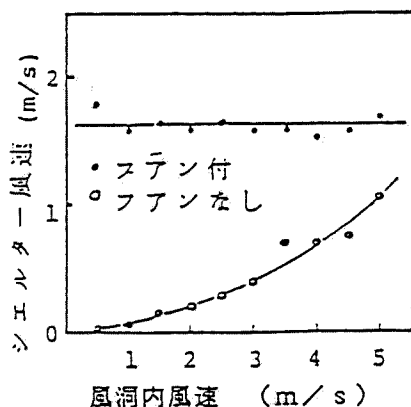


図6-5 両シェルターの内部風速と外部風速との関係

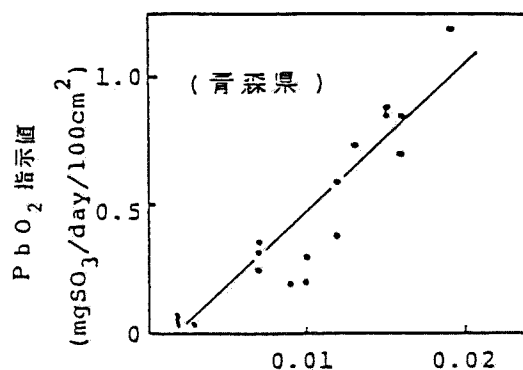


図6-6 強制通風式シェルターと導電率法との散布図

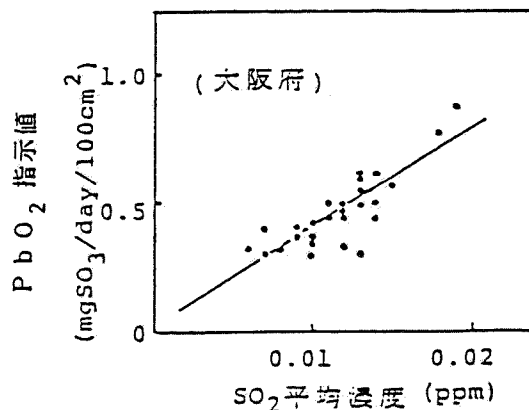


図6-7 強制通風式シェルターと導電率法との散布図

表 0-3 ラウンドロビン分析参加機関の分析方法等の概略

試 験 機	使用分析計 検出器(検出器)	分 析 方 法			(分 離 方 法)		試 験 物 質 (検 量 線 作 成 用)	備 考
		有 機 炭 素 (Cao)	元 素 炭 素 (Cae)	全 炭 素 (Ct)	炭 素 出 現 炭 素 (Cco ₂)			
A	元素分析計 TCD (CO ₂)	480℃He気流中で脱炭分解し、CO ₂ に酸化後測定	(Cae = Ct - Cao)	950℃He-O ₂ 中で酸化分解 CO ₂ を測定	He、PO ₄ によりCO ₂ を脱生 (Caeに含まれる)	スルファニルアミド、アソナピリン、安息香酸		
B	元素分析計 TCD (CO ₂)	(Cao = Ct - Cae)	350℃までは450℃で10分間加熱処理後の残存炭素	1023℃で燃焼		サルファニルアジン検量線		
C	元素分析計 TCD (CO ₂)			850~860℃で酸化燃焼		アソナピリン検量線		
D	炭素分析計 NDIR(CO ₂)	He中600℃で脱炭分解させ、He-O ₂ 中850℃で燃焼	Cao分析後、残存炭素をHe-O ₂ 中850℃で燃焼	(Ct = Cao + Cae)		CH ₄ ガス		
E	炭素分析計 NDIR(CO ₂)	合成空気中380℃で10分間加熱分解後730℃で燃焼	Cao分析後、残存炭素を合成空気中で300℃で燃焼	(Ct = Cao + Cae)		CO ₂ 標準ガス (1.833% in N ₂)		
F	元素分析計 FID-GC(Cl ₂)	(Cao = Ct - Cae)	300℃で空気で1h加熱処理	炭 素 測 定		ブドウ酸水溶液後炭素線		
G	元素分析計 TCD (CO ₂)	(Cao = Ct - Cae)	400℃で空気で6min加熱処理	炭 素 測 定		アソナピリン検量線		
H	炭素分析計 FID-GC(Cl ₂)	N ₂ 中500℃で脱炭分解 950℃で燃焼後CO ₂ に、さらにNI熱管によりHe-O ₂ 中で5分間	Cao分析後、残存炭素を 950℃で燃焼後、CO ₂ に、さらにNI熱管によりHe-O ₂ 中で5分間	(Ct = Cao + Cae)		(CO ₂ , CH ₄ ガス) C含有組成知特性による校正		
I	炭素分析計 FID-GC(Cl ₂)	N ₂ 中450℃で脱炭分解 900℃で燃焼後CO ₂ に、さらにNI熱管によりHe-O ₂ 中で5分間	Cao分析後、残存炭素を 900℃で燃焼後CO ₂ に、さらにNI熱管によりHe-O ₂ 中で5分間	(Ct = Cao + Cae)		アソナピリン検量線		
J	元素分析計 TCD (CO ₂)	He中630℃で脱炭分解後850℃で燃焼	Cao分析後、He-O ₂ 中900℃、850℃で燃焼	(Ct = Cao + Cae)		He中250℃、H ₂ PO ₄ 2ml 以下		
K	元素分析計 TCD (CO ₂)	He-O ₂ 気流下350℃で5分間	He-O ₂ 中850℃で5分間	(Ct = Cao + Cae)		P-ニトロアニリン		
L	元素分析計 TCD (CO ₂)	(Cao = Ct - Cae)	300℃加熱処理(空焚) 850℃燃焼後、酸化炉(Cuo)、酸化熱管(450℃)	炭 素 測 定		アセトアニリド、カーボンプラック検量線		
M	元素分析計 TCD (CO ₂)	(Cao = Ct - Cae)	300℃燃焼後、酸化炉(Cuo)、酸化熱管(450℃)	炭 素 測 定		アセトアニリド検量線		
N	元素分析計 TCD (CO ₂)	He中800℃5min脱炭分解後850℃で燃焼	He中で放冷後、10%O ₂ -He中950℃5min、850℃(Cuo)で燃焼	(Ct = Cao + Cae)		アソナピリン検量線		
O	炭素分析計 NDIR(CO ₂)	(Cao = Ct - Cae)	N ₂ 中450℃で20min加熱処理 O ₂ 中350℃で加熱燃焼	炭 素 測 定		CO ₂ 標準ガス(1209ppm)フタル酸水溶液カラム本底炭素線		
P	元素分析計 TCD (CO ₂)		900℃で酸化燃焼後CO ₂ に酸化	炭 素 測 定		アセトアニリド検量線		
Q	元素分析計 TCD (CO ₂)	(Cao = Ct - Cae)	300℃で30min加熱処理 880℃で酸化燃焼後CO ₂ に酸化	炭 素 測 定		サッカロース検量線		
R	元素分析計 TCD (CO ₂)	(Cao = Ct - Cae)	N ₂ 中500℃で燃焼後 He-O ₂ 中350℃で酸化燃焼によりCO ₂ に酸化	炭 素 測 定		P-ニトロアニリン (感度校正)		
S	スモークメータ	(Cao = Ct - Cae)	元素炭素検量線(感度)とスモークメータ校正検量線から	炭 素 測 定				
T	元素分析計 TCD (CO ₂)	(Cao = Ct - Cae)	N ₂ 中400℃(4または13min)加熱処理 酸化炉850℃で燃焼後950℃で燃焼	炭 素 測 定		He、SO ₄ を滴下		
U	元素分析計 TCD (CO ₂)	ベンゼン/エタノール(4/1)で5分間クレープ抽出、K-D脱炭後、炭素分析	950℃で燃焼炉(還元炉650℃)	炭 素 測 定		アセトアニリド検量線		
V	元素分析計 TCD (CO ₂)	(Cao = Ct - Cae)	N ₂ 中300℃で加熱処理 950℃燃焼炉	炭 素 測 定		アソナピリン		
W	元素分析計 NDIR(CO ₂)	N ₂ 気流中450℃	Cao除去後の試料を900℃で燃焼	(Ct = Cao + Cae)				
X	元素分析計 TCD (CO ₂)	(Cao = Ct - Cae)	He中550℃でCaoを脱炭 He-O ₂ 中950℃で燃焼させCO ₂ に酸化	炭 素 測 定		アソナピリン		
Y	元素分析計 TCD (CO ₂)	He 気流中600℃脱炭分解後850℃酸化炉でCO ₂ にして測定	Cao除去後の試料で950℃で燃焼、850℃酸化炉でCO ₂ にして測定	(Ct = Cao + Cae)		アソナピリン		

表 6-4 各共通試料の分析結果

(単位 底質標準試料 10^{-1} wt %
都市大気粒子, ディーゼル排出粒子 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$)

機 関	底 質 標 準 試 料			都 市 大 気 粒 子			ディーゼル排出粒子		
	Ct	Cae	Cao	Ct	Cae	Cao	Ct	Cae	Cao
A	47.8	—	—	118.8	74.0	44.8	139.6	103.7	35.9
B	50.8	36.7	14.1	94.2	36.3	57.9	121.4	83.5	37.9
C	52.2	—	—	124.4	—	—	148.2	—	—
D	—	—	—	83.7	44.7	39.0	99.3	75.9	23.4
E	50.6	7.3	43.3	111.1	41.6	69.5	124.5	96.3	28.2
F	48.2	22.4	25.8	128.2	59.2	69.0	141.4	107.0	34.4
G	55.3	16.2	39.2	134.4	60.0	74.4	144.7	113.1	31.6
H	46.9	30.1	16.8	92.8	27.2	65.5	99.4	69.2	30.2
I	46.1	27.2	18.9	91.0	39.0	51.9	99.4	75.8	23.6
J	48.6	31.7	16.9	122.0	61.8	60.2	137.9	95.5	42.4
K	47.0	27.7	19.3	114.1	74.8	39.4	137.5	102.7	34.9
L	49.2	35.2	14.0	120.2	76.9	43.3	135.8	106.0	29.8
M	50.6	24.0	26.6	135.4	57.6	77.8	145.1	97.2	48.0
N	48.0	25.2	22.8	114.6	49.0	65.5	145.2	95.3	49.9
O	43.2	10.3	32.7	96.2	39.0	57.0	103.4	82.0	21.4
P	49.1	—	—	118.9	—	—	140.5	—	—
Q	48.4	24.8	23.6	116.2	65.8	50.4	136.4	96.4	40.0
R	48.1	31.3	16.8	92.4	26.7	65.7	184.2	124.7	59.5
S	—	—	—	—	37.5	—	—	60.2	—
T	50.1	40.7	9.4	82.9	64.2	18.7	112.7	93.4	19.3
U	48.7	47.8	2.0	105.6	52.8	43.6	130.4	95.0	35.2
V	48.0	45.4	2.4	116.8	—	—	143.2	—	—
W	65.8	44.5	21.2	100.8	56.9	43.9	137.2	97.4	39.9
X	56.2	22.8	33.4	121.9	77.2	44.8	130.6	94.6	35.9
Y	50.1	29.5	17.2	103.7	50.1	53.6	122.6	85.8	36.9
平 均 値	50.0	29.0	20.8	110.0	53.3	54.1	131.7	93.2	35.2
標準偏差	4.4	10.9	10.7	15.4	15.5	14.3	19.3	14.7	9.8
変動係数	8.8	37.4	51.6	14.0	29.1	26.5	14.7	15.8	27.8
数	23	20	20	24	22	21	24	22	21

表 6-5 各試料中の η -ヘキサン抽出有機物損失温度

試 料 \ 温 度	抽 出 有 機 物	
	残存温度	消失温度
大 気 試 料	$\leq 250^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$	$300^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C} \leq$
Urban Particulates (NBS-SRM 1648)	$\leq 300^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C} \leq$
自動車排気粒子	$\leq 400^{\circ}\text{C}$	$450^{\circ}\text{C} \leq$
植 物 試 料	$\leq 300^{\circ}\text{C}$	$350^{\circ}\text{C} \leq$

表 6-6 各試料の加熱温度による色調変化（雰囲気別）

試 料	雰囲気	室 温	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	600°C
大気試料	空気		← 黒褐色 →		脱色開始	← 薄褐色 →			
	He		← 黒褐色 →		← 黒色 →				
植物試料	空気	黄褐色	暗褐色	← 黒色 →			← 灰色 →		
	He	黄褐色	暗褐色	← 黒色 →					
自動車排気粒子	空気				← 黒色 →			灰黒色	灰色
	He				← 黒色 →				

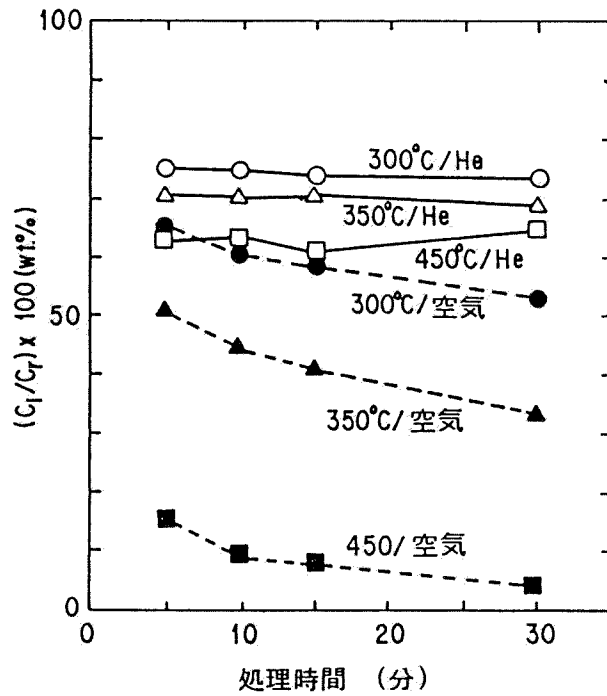


図 6-8 大気試料中の Ct に対する Cr の割合

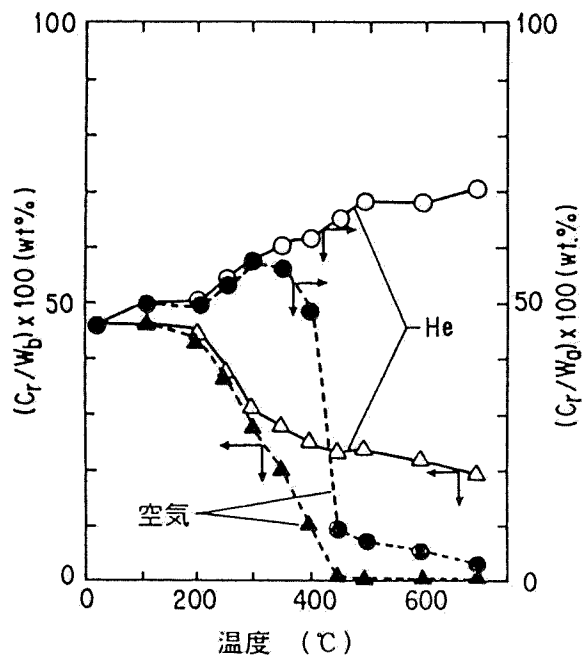


図 6-9 処理前後の試料質量と炭素残存率

第7章 有害化学物質の検索手法に関する研究

7.1 はじめに

現在、工業的に合成されている化学物質は2万種類以上といわれている¹⁾。これらの化学物質は、その優れた性状ゆえに多くの産業分野で利用されている。最近、発展がめざましい半導体産業では、その製造工程で多種類の化学物質を使用している²⁾。一方、身の回りを見ても各種のプラスチックを始め食品添加剤、防腐剤、合成洗剤、医薬品、化粧品、殺虫剤、除草剤、農薬など数え切れないほどのいわゆる化学物質を含んだ製品が氾濫している。

日常生活をより豊かに、より便利にして現代の高度化社会を支えているこれらの化学物質は、本来、自然界には存在しなかったものである。その優れた性状が逆に環境中へ放出された後、長期間残留して人体あるいは動植物に影響を及ぼすおそれのあるものも少なくない。また、廃棄物の焼却過程³⁾、上水の浄化工程などから意図しないで二次的に生成する有害物質なども、最近、注目されている。

これらの有害な化学物質から、人体を保護するためには有害化学物質のモニタリング体制の確立が必要である。ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)はこれらの化学物質の分析には欠くことのできない分析法である。

本章では、GC/MSによってモニタリングされた化学物質の同定を迅速に、的確に行うための新しい検索システム(NIES-MSLSシステム)の開発と、それに用いるリファレンスデータベースの構築について検討した。

7.2 研究の背景

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)は未知の有機化合物を同定するためには最も有用な分析計の一つである。しかし、GC/MSによって得られた未知の

マススペクトルから物質を同定するのは容易でないことが多い。リファレンススペクトルとの照合によって物質を同定するのが普通であるが、通常はリファレンススペクトルデータベースを利用してコンピュータによる検索システムが用いられている。そのための検索手法が1970年代ごろから数多く提案されている^{4) ~ 7), 13), 14), 19) ~ 21)}。そのうち、Peak Search 法^{8), 9)}, Biemann (SI) 法^{10), 11)}、PBM法¹²⁾などがよく知られている。また、検索に用いられるリファレンスデータベースもNIH/EPA/MSDCマススペクトルデータベース、Registry of Mass Spectral Databaseなどがそれぞれ数万件のリファレンススペクトルを収録しており、広く利用されている。

CIS (Chemical Information System) ではマススペクトル検索システムを既に実用化しており、テレネットワークシステムによってオンラインで世界の二十数カ国に情報を提供している。我が国では日本科学技術情報センターが昭和62年3月からマススペクトルデータベースを公開している。しかし、現在、実用に供されている内外の検索手法及びリファレンススペクトルはいずれも、化学工業、製薬工業等の分野で用いられる純品あるいはそれに近い化学薬品の同定には威力を発揮するが、複雑な混合スペクトルが多い環境試料からの化学物質の同定には有効でないことがしばしばある。

そこで、環境試料中の化学物質の同定を高精度で行える新しい検索システム (NIES-MSLSシステム) を開発した。

7.3 未知マススペクトルの新しい検索システム (NIES-MSLSシステム) の開発

7.3.1 NIES-MSLSシステム開発の手順

環境サンプルの同定に特に有効なGC/MSスペクトルの検索手法としてNIES-MSLSシステムを開発したが、本システムの研究に当たり、目標の設定は次の

とおりとした。

- 1) 環境サンプルのルーチン業務に利用できるよう検索の迅速化を図ること
- 2) リファレンススペクトルの精度にかかわらず、確実な同定を行うこと
- 3) サンプルの精度が悪くても検索可能な手法を開発すること
- 4) 混合スペクトル中の多成分同時検索の可能な手法を開発すること
- 5) GC/MSによる測定から検索までのオンライン化を図ること
- 6) 多機関からの直接のアクセスが可能な検索システムとすること

以上の方針に基づいて、マススペクトルの特徴の解析、従来の検索手法の欠点の修正および環境試料の特徴を考慮した結果、NIES-MSLS システムを開発した。NIES-MSLS システムは検索をプリサーチとメインサーチとに分けて行う。

(1) 検索のアルゴリズム

NIES-MSLS システムでは、得られた未知スペクトルの性質に応じて、次の 4とおりのモードで検索を行うこととしている。

- 1) S1モード：精度の高い単一スペクトルを検索するときに用いる。
- 2) S2モード：カラムプリード等により生じる不純物を含むスペクトル、信頼性の低い揺らいだスペクトル、混合スペクトルの第 1 成分の同定に用いる。
- 3) M1モード：S2モードの検索又は、他の分析手法により、混合スペクトルの第 1 成分が分かっている場合の第 2 成分の検索に用いる。
- 4) M2モード：混合スペクトルの第 1、第 2 成分を同時に検索するときに用いる。

図 7-1 に検索手順の概念図を示したが、検索過程は、主として次の三つに分けられる。

- 1) プリサーチ
- 2) メインサーチ
- 3) 差スペクトルの計算

プリサーチでは、スペクトルの解析的な特徴を用いて候補化合物をしぼり、メインサーチにおいて、類似性を計算し、候補化合物の順位付けを行う。差スペクトルの計算は、混合スペクトルから第1成分のスペクトルの寄与を差し引いて、第2成分検索用の未知スペクトルを作成する操作である。S1モードの場合は、比較的厳しい制約を設けたプリサーチ（プリサーチA）とメインサーチを通して結果を得る。S2モードは、S1モードよりもプリサーチの条件がゆるやかとなっている（プリサーチB）。M1モードでは、ユーザーキーで指定した化合物のスペクトルを第1成分として未知スペクトルから差し引き、プリサーチB、メインサーチを経て、第2成分の検索結果を得る。M2モードにおいては、まず、第1段階でS2モードと同じ過程を通して第1成分を検索し、次に上位で検索されてきた物質のスペクトルを未知スペクトルから差し引いて差スペクトルを作成し、それをもとに第2成分の検索を実施する。この場合、第1段階の検索でNIES法により上位5位までに挙げた物質が、第1成分の候補化合物となり、それぞれに対して差スペクトルが求められている。いずれのモードで検索を行うかは、スペクトルの特徴から判断して決める。未知スペクトルのピーク本数は200本まで入力可能であるが、(U+A)値の高い方から100本が検索に利用される。

(2) プリサーチ

プリサーチの目的は、未知スペクトルと異なるスペクトルをリファレンスから消去していくことによって、検索スピードの向上を図ることである。さらに、スペクトルの解析的な知見を利用して、特異的なピーク及びピークパターンを抑えることにより、検索の信頼性を高めることも目的となる。

NIES-MSLSシステムで使われているプリサーチの項目は、表7-1に示したとおりである。プリサーチBは、未知スペクトルが不純物を含んでいるあるいは混合スペクトルであることを前提としているので、プリサーチAと比べて制約条件がゆるいのみでなく、完全にリバースサーチの考え方を採用している。すなわち、リファレンススペクトルに含まれる重要なピークが未知スペクトルに存在するかどうかだけをチェックしている。例えば、フィルター 5のベースピークチェックでは、プリサーチAはベースピークに対応する m/z に、一定以上の強度のピークが、お互いに存在しなければならないのに対して、プリサーチBは、リファレンススペクトルは、未知スペクトルのベースピークの位置にピークを持たなくても良い。

フィルター1の分子量範囲によるチェックは、未知スペクトルから検索対象スペクトルの分子量範囲を決めるもので、プリサーチA、B 各々、表7-1に示す範囲を設定した。このフィルタリングは、レコードキーが分子量の情報を含んでいるため、読み出すリファレンススペクトルのレコードキーの範囲を決める操作のみとなり、ほとんど時間のかからない効率のよいチェックである。

フィルター2は、物質同定のために大変重要な情報である分子イオンピークを用いるもので、リファレンススペクトルに分子イオンピークが存在する場合（強度 5%以上）は、未知スペクトルもこれに相当する位置にピークを持たなければならない。

フィルター3、及び4は、リファレンスと未知スペクトルのお互いに最大質量ピークに相当する位置よりも高質量側に、強いピークが存在する場合、リファレンススペクトルを対象から削除するものである。ただし、フィルター4は、前述のリバースサーチの考え方から、プリサーチBにおいては適用されない。

フィルター 5のベースピークチェックは多くの検索システムにおいても使われる有効なチェック手法である。本システムでは、ベースピークに相当する位置のピーク強度が、プリサーチ Aでは50%以上、プリサーチ Bでは、30%以上でなければならないとした。プリサーチ Bでは前述のようにリバースサーチによっている。

フィルター 6、7の転位ピークチェックと同位体ピークチェックは、スペクトル解析の知見を利用した本システム独特のものである。フィルター6では、リファレンススペクトルに強度20%以上の転位ピークがある場合、未知スペクトルにも対応する m/z に一定強度以上のピークが存在しないと、そのリファレンスは失格となる。フィルター7の同位体ピークパターンを形成するピークの m/z を $ISOTOP-2k$ ($k=0, 1, \dots, n$) その強度を $I_{ISOTOP-2k}$ 同位体ピークのうち最強のピークの m/z 、強度を各々、 M, I とする。各ピークについて、

$$r_k^R = I_{ISOTOP-2k}^R / I_M^R \quad (7-1)$$

がピーク強度比となり、この値は、データベースにISOPKとして収録してある。未知スペクトルについても

$$r_k^U = I_{ISOTOP-2k}^U / I_M^U \quad (7-2)$$

を計算する。 $I_{ISOTOP-2k}$ 、 I_M は各々未知スペクトルの m/z が $ISOTOP-2k$ と M の位置のピーク強度である。ピークパターンの非類似度を

$$d^2 = \sum_{k=0}^n (r_k^R - r_k^U)^2 / (n-1) \quad (7-3)$$

(n は最大4まで)

と表し、 d^2 が0.5以下の場合、パターンが類似しているとした。

プリサーチによって、不適当なスペクトルを効率よく対象から削除していくためには、個々のフィルタリングの内容とともに、その適用順序も問題となる。どの様な順序で行っても結果として残るリファレンススペクトルは同

じものとなるが、所要時間は大きく変わる。最適の順序は、表 7-1のとおりであるが、順位決定のアルゴリズム等については後述する。

(3) メインサーチ

ブリサーチを通過したリファレンススペクトルがメインサーチにかけられる。メインサーチにおいては、未知スペクトルを特定の物質であると同定した場合の、その信頼性を表す指標あるいは未知スペクトルとリファレンススペクトルの間の類似性を表す指標等を三通りの手法を用いて計算し、各々の手法について、選ばれた化合物に順位付けを行う。三通りの手法とは、本システムのために新たに開発したNIES法、McLaffertyらによるPBM法^{16), 17), 18)}、及びBiemannらによるSimilarity Index法である。¹⁵⁾ NIES法は、PBM法に比べて指標の計算法が簡略化されており、測定条件の違いや、微量成分の測定におけるピーク強度の揺らぎに対して、より、安定した結果が得られるよう意図されている。これら両手法とも、不純物の混入や、混合スペクトルの検索を想定して、リバースサーチを基本としている。一方、Similarity Index法は、スペクトルのピークパターンの類似性を検討するものである。これら性格の異なる3種類の手法による結果を総合的に判断することにより、より信頼性の高い同定が可能になると期待される。次にNIES法の概要を説明する。

(4) N I E S 法

指定しない場合、リファレンススペクトルの優先度の高い15本のピーク（KSORTFが1～15のピーク）のみが検索に用いられ、二つの指標が計算される。第1の指標KSは次式で定義される。

$$KS = \frac{\sum_{j \in \theta_{match}} (U_j^R + A_j^R)}{\sum_{j \in \theta_{is}} (U_j^R + A_j^R)} \quad (7-4)$$

ここで U_j 、 A_j はリファレンススペクトルのマスナンバー j のピークの U 値と A 値である。 θ_{15} はリファレンススペクトルの15本のピーク、 θ_{match} はそ
 の中で未知スペクトルと一致したピークに対応するマスナンバーの集合を表
 す。 KS は、リファレンスの15本のピークの U 値と A 値の和に対する一致した
 ピークによる U 値と A 値の和の割合であり、未知スペクトル中にリファレン
 ススペクトルが存在していることの確からしさの程度を表す。“一致したピ
 ーク”とは、リファレンススペクトルのピーク強度に対する未知スペクトル
 の対応するピーク強度の比、 $\rho_j = I_j^U / I_j^R$ が一定値（特に指定のない場合は
 0.15）よりも大きいものを言う。不一致ピーク（ $\rho < 0.15$ ）に対しては、リ
 ファレンススペクトルのピーク強度の比、 I_j^R に応じて、表7-2に示す失点が
 加算され、この和がある設定値を超えると、リファレンススペクトルは失格
 となる。この設定値は、SIモードでは10、その他は15という値をとった。失
 点の値、及び設定値は、経験的に決めたものである。

第2の指標 PC は、未知スペクトルに含まれるリファレンス以外の不純物の
 割合を表すもので、式（7-5）によって計算される。

$$PC = \left\{ \sum_{j \in (\theta_{10} \cap \theta_{match}^c)} I_j^U + \sum_{j \in \theta_{match}} [I_j^U - \alpha_j I_j^R \rho_{min}] \right\} / \sum_{j \in (\theta_{match} \cup \theta_{10}^c)} I_j^R \quad (7-5)$$

I_j^U は、未知スペクトルのマスナンバー j のピーク強度、 θ_{10} は、未知ス
 ペクトルの各ピークについて U 値と A 値を求め、 $U + A$ の和の大きい方から
 選んだ10本のピークのマスナンバーの集合を表す。上付き c は補集合を示す。
 括弧 $[\quad]$ は次のように定義される。

$$[x] = x \quad (x > 0 \text{ のとき})$$

$$[x] = 0 \quad (x \leq 0 \text{ のとき})$$

また、 ρ_{\min} は一致したピークのうち ρ_j の最小値、 α_j はピーク強度の揺らぎに対する許容幅を示すパラメータで、 I_j の値に応じて表7-3に示す値をとる。 ρ_{\min} は、リファレンススペクトルが未知スペクトルに含まれているとした場合、その最小の比率であり、積 $I_j \rho_{\min}$ は、その場合の各ピーク強度となる。これに許容幅 α_j をかけたものよりも未知スペクトルのピーク強度が大きい場合、そのピークは他の物質の寄与があるとみなした。また分子の第1項は、未知スペクトルの主要な10本のピークのうち、リファレンススペクトルに含まれないものであり、これも不純物の寄与によると考える。PCはこれら不純物による寄与分を未知スペクトル中の対象としたピーク（すなわち、主要10本のピークとリファレンススペクトルと一致したピーク）の強度の和に対する比率で表したものである。

KS, PCはいずれも0.0から1.0までの値をとる。リファレンススペクトルの主要15本のピークがすべて、ある程度の強度で存在している場合には、他のピークの存在にかかわらずKS値は1.0となる。KSの大きい順に、信頼性の高いものとして順位付けが行われる。KSが同じ値の場合には、PCが小さいリファレンススペクトルの方が優先される。

(5) 差スペクトルの導出

差スペクトルは、次式により、混合スペクトルから第1成分のスペクトルを差し引いて求める。

$$I_j^D = f_N [I_j^U - \beta I_j^R] \quad (7-6)$$

[] 内が負の場合は0と置く。

ここで、 I_j^D は差スペクトルのマスナンバー j のピーク強度、 β は、未知スペクトル中での、第1成分リファレンススペクトルのピーク強度の低減率を表す。 f_N は、第1成分を引いた残りのスペクトルの最強ピークを相対強度100%とするための規格化定数で、未知スペクトル中での第2成分スペクトルの

低減率の逆数となっている。第1成分の検索では、NIES 法とPBM 法において、リファレンススペクトルのうち主要15本のピークを用いたが、差スペクトルの導出は、全ピークを用いて行う。これは、15本では、差スペクトルの中に第1成分によるピークがかなり残ってしまい、第2成分スペクトルとして適当なものが得られないからである。

差スペクトルの導出において最も問題となるのは、 β の決め方である。Atwater等は²²⁾は、PBM 法によるシステムにおいて、小さい方から4番目の ρ_j の値を β として使うことを提案している。しかし、どのような β の値を用いると良い結果が得られるかは、混合している二つのスペクトルの性質に依存していると考えられるので、本システムでは、 β の決め方に次の三通りのものを準備してある。

- 1) 最小二乗法による： $\sum_j (I_j^U - \beta I_j^R)^2$ が最小となるように β を決める
- 2) ρ_{\min} の値を使う
- 3) ρ_{\min} の値と0.5の大きい方を使う

7.4 マススペクトルデータベースシステムの構築

7.4.1 使用したデータベース

マススペクトル検索システムが有効に機能するためには、できるだけ多くの物質の質の高いスペクトルがリファレンススペクトルとして収録されているデータベースを持つことが必要である。次にそれらのデータを効率的に入力したデータベースシステムが必要である。未知のマススペクトル検索用のリファレンススペクトルとして大量のデータを収録しているものには、NIH/EPA/MSDCデータベース、Wiley Registry of Mass Spectral データベースをはじめとしていくつかのデータベースがある²³⁾。NIES-MSLSシステムではNIH/EPA/MSDCデータの1982年版の磁気テープファイルをもとに、データベース

を作成した。このファイルには、38791物質について、物質名、CASナンバー、分子式、分子量、測定条件等とともに、強度0.1%以上の全ピークの質量数(m/z)と相対強度が収録されており、1物質当りのピーク本数は、数本から約800本である。このデータを用いて、データチェックの結果、異常と思われるピーク、及びスペクトルを削除し、1物質最大100本までピークを選択して、ディスク上のファイルに収録し、検索システム用のデータベースとした。また、検索スピードを向上させるため、検索の各段階で使われるスペクトルの特徴を表す指標をあらかじめスペクトルデータから抽出して、付加情報として収録した。この過程を通して、約38000物質のデータが登録された。

NIH/EPA/MSDC のスペクトルデータベースは、かなり、広範囲の物質をカバーしているが、環境研究において出会う物質が含まれていない場合、含まれていても、測定機種や測定条件の違いにより、かなり、歪んだスペクトルとなっているもの、また、精度に疑問がもたれるものが存在する。そこで、そのような物質については、国立公害研究所のGC/MS 装置(JEOL JMSDX300)で測定した標準スペクトルを、逐次、データベースに追加して、信頼性の高いデータベースの構築を目指した。現在、1052物質のスペクトルが追加登録されている。以下の文章では、NIH/EPA/MSDC データだけを収録しているデータベースをオリジナルデータベース、新しくリファレンススペクトルを追加しているデータベースを修正データベースと呼ぶ。

次に、データベースのファイル構造、収録項目、及びデータベースの作成プログラムの概要について述べる。

7.4.2 データベースの内容

1) ファイル構成

データベースはスペクトルデータファイルとネームデータファイルの二つ

のファイルから構成される。スペクトルデータファイルは、スペクトルデータ (m/z 、ピーク強度)、分子量、スペクトルの特徴を示す付加情報等、未知スペクトルの検索に必要な情報を収録したものであり、ネームデータファイルは、化合物名称、分子式、CASメンバー等、物質を特定するのに必要な属性情報が収録されている。両ファイルのファイルフォーマットを図7-2に示す。

スペクトルデータファイルとネームデータファイルのレコード長は、各々1098バイト、329バイトであり、ディスク容量は両ファイル合わせて約63メガバイトである。

二つのデータファイルは、共にVSAM 形式ファイル^{2,4)}であり、レコードキーを指定することにより、直接該当レコードの読み出し、更新、書き込み等が可能である。レコードキーは、両ファイルの各レコードの先頭6バイト(48ビット)に位置し、図7-3に示すビット構成となっている。リファレンススペクトルの登録の際、分子量、分子式を用いてシステムがレコードキーを決定し、ユーザーに知らせる。連番は、同一分子量、C, H, O の数の等しい物質について、登録順に付けられた番号であり、4096物質まで登録可能である。このレコードキーにより、ファイル内のレコードは、分子量の昇順、Cの数の降順、Hの数の降順、Oの数の降順にソートされる。レコードキーを認識できるようにするため、48のビット列を4ビットずつに分け、各々0~9、A~Fまでの16進文字に変換し、12ケタの文字列で表した。これをユーザーキーと称する。すなわち、レコードの特定は、入出力段階では12ケタの文字列のユーザーキーで行われ、内部では48ビット(6バイト)のレコードキーに変換されて使われる。

2) ピークの選択

測定されたオリジナルのマススペクトルは、一般に非常に多くのピークを持つので、リファレンススペクトルとして収録する場合には、ファイル容量

の制限や検索の効率化のため、ピーク本数を制限して登録する必要がある。ピーク選択法は、いろいろ提案されている。初期は、強度の大きい方から何本かのピークを選ぶというのが主流であったが、スペクトルのピークパターンの特徴をより良く保存するため、Hertz らは、14マスユニットごとに最強のピークを2本ずつとる方法を提案した²⁵⁾。

一方、McLaffertyら^{26), 27)}はPBM法において、出現頻度の少ないピークほど、物質の同定に重要なものであるとして、U値と、A値によるピーク選択を提案している。すなわち、U値は、各 m/z についてピークの出現頻度から求めた値で、対象とする全化合物の $(1/2)^U$ のものにその m/z のピークが存在することを示す。またA値は、ピーク強度に対する累積出現頻度から計算され、ある強度以上のピークの存在割合が $(1/2)^A$ であることを示す。PBM法では、スペクトルごとにU値とA値の和の大きい方から15本までを検索に利用している。

NIES-MSLSシステムでは、McLafferty等のU値、A値を採用し、1スペクトル当たり、最大100本までのピークを選択した。U値とA値は、NIE/EPA/MSDCの磁気テープファイルに含まれる全てのピークを用いて決定した。表7-4、図7-4に本システムで用いたU値と m/z ごとのピーク出現頻度及びA値と強度範囲を示した。ただし、 m/z が60より小さいピークについては、表7-4に示した値より1小さいA値を用いた。

ピーク選択法は、次のとおりである。各スペクトルごとに強度1%以上の全ピークについて

$$K = U + A + C \quad (7-7)$$

を計算し、Kの大きい方から各ピークに1から順に優先順位(KSORT値)を与え、優先度の高い方から100本までをデータベースに収めた。ここでCは、ベースピーク、分子イオンピーク等、スペクトル同定に重要であるピークを高い優先順位にするために与えた値で、表7-5にその内容を示す。Kの値が等しい場

合には、高質量側のピークが優先される。また m/z が (分子量 + Cl原子数 \times 2 + Br原子数 \times 2 + Si原子数 + S原子数 + 3) より大きいピーク、及び、分子イオンから 4~12 a. m. u の離脱によるピークは、異常なピークとして対象から除いた。

3) 収録項目

スペクトルデータファイルとネームデータファイル収録項目を表7-6に示した。 m/z , Int., U値、A値、KSORTの値は、マスナンバーの降順に編集した。入力データから抽出、計算操作を経てつくった付加情報は、付加情報欄に*印の付いた項目である。付加情報の多くは、スペクトルの解釈において重要であるベースピーク、分子イオンピーク、同位体ピーク、転位ピーク等に関する情報である。Cl, Br, Si, 又はS 原子を含む化合物で、最高質量部分に1マスおきにピークが出現している場合、これを同位体ピークと見なして、同位体ピーク本数、質量数、ピーク強度比を収録した。転位ピークは化合物の構造上の重要な情報を与えるので、マスナンバー60以上に現れる強度20 %以上の、分子イオンよりの偶数質量脱離によるピークを、便宜上転位ピークと定義し、転位ピークの本数、マスナンバー、強度を収録した。

保持指標 (Retention Index)は次式で定義される²⁸⁾。

$$\text{Retention Index} = \left(\frac{T_s - T_z}{T_{z+1} - T_z} + Z \right) \times 100 \quad (7-8)$$

ここで T_z , T_{z+1} , T_s は各々、 $n-C_zH_{2z+2}$, $n-C_{z+1}H_{2z+4}$, 及びサンプルの昇温ガスクロマトグラフィーでの保持時間である。保持指標は5種類のカラムについて登録できる。COMMENT 欄には、スペクトルの出典、測定条件等を入力できる。

7.4.3 データベースの構築

1) データベース作成プログラム

NIES-MSLSシステム用の二つのVSAMデータファイル（スペクトルデータファイルとネームデータファイル）を構築するためのプログラムを作成した。使用したコンピュータは、国立公害研究所のHITAC M-180(VOS3)であり、プログラムは最適化PL/Iで記述した。NIH/EPA/MSDC 磁気テープファイルから必要情報を抽出して入力用ファイルを作成するプログラム及びそのデータから、ピーク選択、付加情報の計算等を経てデータベースを作成する二つのプログラムから構成されている。これらのプログラムを用いて、数段階のステップを経てデータベースが構築される。後者のプログラムは、また、端末から対話的にレコードを追加、更新、削除する機能を持ち、データベースを随時更新できるとともに、簡単な検索機能も有している。

2) データベース構築手順

磁気テープで提供されたNIH/EPA/MSDC のデータをデータベースに登録する場合は、次の5ステップの実行段階を経る。その流れを図7-5 に示した。

<ステップ1>

NIH/EPA/MSDC のデータをデータベース構築プログラムへの入力形式に変換しカードイメージGC/MS入力ファイルを作成する。入力ファイルのデータ項目は表7-7に示したとおりである。

<ステップ2>

ファイルを読み込み、データチェックを行い、レコードキーの作成、ピークの選択、付加情報の計算、編集の過程を経て、スペクトルデータファイル、ネームデータファイルのシーケンシャルファイルを作成する。データチェックは、欠落項目の有無、分子式中の元素記号のチェック、 m/z 値の重複の有無、強度のレンジチェック、ベースピークの存在のチェック等を行う。

<ステップ3>

ステップ2で作成した二つのファイルをレコードキーの昇順にソートする。

これにより、VSAM ファイルの利用効率を向上させることができる。

<ステップ4>

スペクトルデータファイルとネームデータファイルに対応するVSAM データファイルをアロケートする。

<ステップ5>

スペクトルデータファイルとネームデータファイルを各々、VSAM 形式ファイルへ登録する。

以上で説明した未知マススペクトルの検索とリファレンスデータベース構築のシステム構成の概念図を図7-6に示す。

7.5 検索システムの評価と考察

7.5.1 各検索手法の概要

検索には4種類のモード(S1, S2, M1, M2)がある。未知スペクトルの主成分（ここでは第1成分と呼ぶ）を検索するときにはS1またはS2モードを、一方、副成分（ここでは第2成分と呼ぶ）を検索するときにはM1またはM2 モードを使う。いずれのモードにおいても、検索の手順はプリサーチとメインサーチで構成されている。プリサーチはデータベース中の多数のリファレンススペクトルの中で、明らかに不適当なスペクトルをメインサーチの前に除去し、検索に要する時間を短縮するために用いられている。プリサーチは時間を短縮できても、検索結果にはあまり影響しないという理由で、いままで十分な考察がされていない。ルーチン分析の中で検索を実行するためには、検索時間を少なくすることが不可欠である。したがって、本研究ではプリサーチの内容をさらに詳しく検討した。プリサーチは7ステップから構成されており、それらのいくつかはマススペクトルの解析で得られた知識を基礎にしている。S1モードはフィルタリングの条件が厳しく、他の三つのモードは条件が緩く

なっている。

メインサーチではプリサーチを通過したリファレンススペクトルについて、3種類の方法で独立に検索を実施し、結果も各方法ごとに表示する。3種類の方法とは、ここで開発した手法(NIES法)、McLaffertyらが開発した「PBM法」、Biemann らが開発した「Biemann法」である。

7.5.2 テストデータの作成

254種類の化合物のマススペクトルをGC/MSで測定した。この化合物は広範囲の物質群をカバーするように選ばれている。使用した機器は日本電子製JMS-DX300 ガスクロマトグラフ質量分析計であり、測定条件は次のとおりである。イオン源圧力は 2×10^{-5} Torr、イオン源温度は180°C、イオン化電流は300 μ A、イオン化エネルギーは70eV、スキャン幅は m/z 10~500、スキャン速度は2.1秒/スキャン、繰り返し時間は2.5秒、加速電圧は3kV。スキャンコントロール、データ採取、バックグラウンドの除去などの操作には日本電子製JMA-3500 データ処理システムを用いた。単一スペクトルの検索にはこの254のスペクトルを使用した。一方、混合スペクトルは、上記の254の化合物中からいくつかを選び、次のような操作により、88例のスペクトルを作成した。2種類の化合物を混合した溶液を調整し、GC/MSで測定した。現れた2本のピークのスペクトルをデータ処理システムの機能を使って重ね合わせ、次にバックグラウンドを除去した後、規格化を行い、混合スペクトルを得た。

7.5.3 プリサーチの評価

データベース中には現在、38,000あまりのリファレンスデータが登録しており、プリサーチを行うことにより、最終的には数個から数百個のリファレンススペクトルにしばられる。プリサーチの各フィルターごとにリファレン

ススペクトルがしぼりこまれていく様子を表7-8に示した。表よりフィルター5がリファレンススペクトルの数を最も大きく減少させていることがわかる。異性体が多く存在する場合には、効率が悪くなるのはやむを得ない。7種類のフィルターは、フィルタリング効率の良い順に並べられている。ここでフィルタリング効率とは、単位時間に不適当なスペクトルを除去していく割合のことであり、 r_i/t_i で表される。 r_i はフィルター1に適用されたリファレンススペクトル総数に対して、不適当なスペクトルとして除去されたスペクトル数の割合である。また t_i はフィルター1を適用したときの所要時間をスペクトル総数で割った値である。リファレンススペクトル数はデータベースの種類によってまちまちであるが、 r_i と t_i は基本的にはスペクトル数には依存しない値となっている。 r_i と t_i がフィルターの順序に無関係であれば、 r_i/t_i の大きな順にフィルター項目を並べていけばよい。しかしながら、プリサーチのフィルターのいくつかでは、 r_i と t_i の値はフィルターの順序に依存しているために、正味のフィルタリング効率は次の方法で求めた。すべてのリファレンススペクトルに対して、7種類のフィルターを各々単独で実行し、最大の r_i/t_i 値を示したフィルターをフィルター1とした。なお、これらの実験において、 r_i 及び t_i の値は254個の未知スペクトルで得られた結果を平均化して求めた。フィルター1を決定したときのデータを表7-9に示した。不適当なスペクトルを除去するという点だけからみれば、ベースピークチェックや転移ピークチェックが非常に有効であるが、それらのチェックには時間がかかる。結局、最大の r_i/t_i 値を示したフィルター（検索分子量範囲の自動設定）がフィルター1と決定した。次にフィルター2を決定するためには、フィルター1を通過したリファレンススペクトルについて、残りの6種類のフィルターを各々単独に実行して、最大 r_i/t_i を示すフィルターを探せばよいことになる。以下同様にして、7種類のフィルターの適用順位を決定した。その

結果を表7-10に示した。

平均値からみれば、フィルター5まででリファレンススペクトルの99.8%が除去されており、メインサーチにかけられるスペクトルはわずか0.1%にすぎない。これはあくまで平均値であって、実際のサンプルスペクトルでは表7-8で示されるように、様々の値になる。

プリサーチを適用することによって、検索に要する時間全体がどの程度、短縮されるかについて、254スペクトルを検索して調べた。なお、メインサーチについては後で議論するが、この254スペクトルはすべて正しく検索されたものである。ここでは、S1モードによる検索を行い、未知スペクトルデータはディスク上に既に作成されている状態で、検索プログラムの起動開始を出発点とし、検索結果をディスク上に保存して、検索プログラムが完了したときを終点として時間を測定した。この中には、結果をプリンターなどに出力する時間は含まれていない。一方、比較のために、プリサーチのフィルター1のみとメインサーチで検索を行ったときの時間も測定した。これらの結果を表7-11に示した。この値は、1スペクトル当りに換算してある。なお、内訳の部分については、若干不明な点もあるので、ひとつの目安である。この表からも明らかなように、プリサーチを用いることにより、検索時間はプリサーチを用いない場合の1/13に短縮された。検索の結果はプリサーチを用いた場合でも、用いない場合でも変わらなかった。

7.5.4 メインサーチの評価

メインサーチで用いられているNIES法は、PBM法の概念を参考にして作られたもので、確率に基づく逆検索手法である。また、Biemannら²⁹⁾が開発した手法とは以下の点で少し異なっている。まずこの研究で用いるBiemann法では矩形配列によるプリサーチを用いていない。またBiemannらは、リファレン

ススペクトル、未知スペクトルとも14マス単位ごとに最強ピークを選び出して縮小スペクトルに変換しているが、リファレンススペクトル、未知スペクトルとも入力されたピーク全部を利用して検索を実施した。3本以上の同位体ピークを含むような場合にも正しく検索されるようにと考えたためである。

検索結果はまず、オリジナルデータベースと修正データベースに分けて整理を行い、結果の順位付けを次のように行った。NIES法ではKS値の高い順に順位付けを行い、同一のKS値を持つスペクトルではPC値の小さな方を上位にした。KS、PC共に同一値のときは同順位とした。PBM法ではK%値の高い順に順位づけを行い、同一のK%値を持つスペクトルではK値の大きい方を上位にした。K%、K値共に同一のときは、C%の小さなものを上位にした。K%、K値、C%が同一のときは同順位とした。Biemann 法ではSI値の大きい順に順位づけた。検索の結果、正しい化合物が1位から5位までにリストされている場合を合格と判断し、6位以下でリストされた場合を不合格、全くリストに上がらなかった場合を失格とした。

254例の単一スペクトルをSIモードで検索した結果を表7-12に示した。修正データベースでは成功率が100%であったのに対し、オリジナルデータベースでは75%と低かった。その理由は、オリジナルデータベースではリファレンススペクトルと未知スペクトルがしばしば大きく異なっているためである。図7-7と7-8 にその例を示した。スペクトルの異なっている原因は、測定機種の違いと測定条件の違いが考えられる。国内のいくつかの研究機関の協力のもとに異なった機種と異なった条件で測定されたスペクトルが各々比較されたが、大きな差異は認められなかったとの報告³⁰⁾がある。一方、数種類の質量分析計でビス（ペンタフルオロフェニル）フェニルホスフィンのマススペクトルを測定したところ、各々パターンがかなり異なっていることが分かった。しかし、いずれの場合もスペクトルが正しく検索されたことから判断

すると、この検索システムではある程度のピーク強度の変動には十分対応できていると思われる。ある場合には、測定条件のわずかな変動がマススペクトルのピーク強度を大きく変え、検索が失敗に終わる。コレステロールがその1例であり、図7-9にその様子を示した。正常なパターンでは分子イオンがベースピークになるが、測定条件が少し悪かったりすると、分子イオンから脱水の起こったイオンがベースピークになることがある。

検索に使用するピーク本数に関して³⁽¹⁾、³⁽²⁾、次の5種類の場合について検索の結果を比較した。オリジナルデータベースを使用した場合の結果を表7-13に示した。

- 1) KSORT 値が1から15までの15本のピークを用いた場合
- 2) KSORT 値が15のピークの(U+A+C)値と同一の値及びそれ以上の値を持つピークすべてを用いた場合
- 3) 上述の 1)に相当するピークで、相対強度2%以上のピークを用いた場合
- 4) 上述の 2)に相当するピークで、相対強度2%以上のピークを用いた場合
- 5) 相対強度2%以上の全ピークを用いた場合

なお、Biemann法ではリファレンススペクトル中の全ピークを用いているので、この比較の対象にはならない。表より明らかなように、メインサーチで使用するピーク本数を増やすと、正解率は低下する傾向にある。15本より少ないピーク本数の場合については検討していない。

7.5.5 混合スペクトル検索の評価と考察

88例の混合スペクトルをS1モード及び S2モードで検索した結果を表 7-14に示す。明らかに、混合スペクトルに対してはS2モードの方が優れている。

またオリジナルデータベースと修正データベースを比較した場合、修正データベースの方が非常に高い正解率を示している。S2モードではメインサーチの三つの手法の間で、それほど差がみられないのに対して、S1モードでは、PBM法が他の手法よりも悪かった。図7-10に示した混合スペクトルでは、NIES法のみが第1成分を正しく検索できた。その理由はNIES法では、第1成分のリファレンススペクトルが混合スペクトル中に含まれているかどうかは、第2成分のスペクトルとは無関係に調べられるからである。ただし注意しなければならないのは、混合スペクトルに含まれる2成分のいずれが第1成分（主成分）として検索されるかは、メインサーチの手法によって逆転する場合があることである。図7-11に示した例において、NIES法では安息香酸ブチルが、PBM法およびBiemann法ではミルテノールが第1成分として検索された。またPBM法やBiemann法では下位にランキングされる場合でも、NIES法では上位にランキングされる場合がしばしばある。この理由も先に述べたのと同じである。

次に同じ混合スペクトルをM2モードで検索した結果を表7-15に示した。M2モードでは第1成分と第2成分が同時に検索されて来るが、両成分ともに上位5位までに正解がランクされた場合を合格と判定した。一方、混合スペクトル中の第1成分があらかじめ判明しているときには、第2成分のみを検索するためにM1モードが用いられる。そこで同じ混合スペクトルをM1モードで検索したときの結果を表7-16に示した。以後の表においても不合格は正解が6位以下にリストされた場合を、失格は正解が全くリストされなかった場合を表している。修正データベースを使用した場合では、正解率はおおよそ70～90%に達し、ほぼ満足できる結果が得られた。第1成分の混入割合（ β 値）を決定する方法とメインサーチの手法の組合せ方によって、正解率は若干変動する。図7-12に検索の一例を示した。ここでの第1成分、第2成分は各々、cis-ジャスモンとカプロン酸イソアミルである。メインサーチのいずれの手法でも、第

1成分、第2成分ともに正しく検索された。 β 値としては、 ρ_{\min} あるいは ρ_{\min} と 0.50 の大きな方の値を使った方法が、最小自乗法よりも良かった。リファレンススペクトルと未知スペクトルが同一機種、同一測定条件で測定されている場合には、 ρ_{\min} が第1成分の混入割合をかなり正しく反映しており、これが正解率の高い理由である。一方、第1成分と第2成分のスペクトルが類似している場合には、最小自乗法では β 値が 1.00 に近い値をとり、第1成分を差し引き過ぎるきらいがある。図 7-13 に一例を示した。これはデカンとウンデカンの混合スペクトルであり、各々 m/z 142 と 156 のピークを除いて、非常に類似したスペクトルを示す。最小自乗法では β が 0.97 となり、差スペクトルは図に示したように異常なパターンになってしまう。

オリジナルデータベースを使用した場合には、正解率がかなり悪くなる。 β の値を決める方法としては、この場合、最小自乗法が良い結果を与えた。一般的に、リファレンススペクトルと未知スペクトルが機種や測定条件の違いのため、いくらか異なっているときには、 ρ_{\min} あるいは ρ_{\min} と 0.50 の大きな方の値を用いる方法では β 値が小さくなってしまいう傾向がある。そのような β 値を用いて第2成分の検索を行った場合、差し引いたはずの第1成分が再び上位にランキングされてくるので、これらの β 値決定の手法が不適當であることを容易に判断できる。そのときには、最小自乗法による β 値を用いて検索すると、うまくいくことが多い。典型的な例を図 7-14 に示した。これは 4-ヘキシルレゾルシン（第1成分）と *o*-ニトロフェノール（第2成分）の混合スペクトルの例であるが、S1, S2, M2 モードのいずれでも第1成分の 4-ヘキシルレゾルシンが 1 位にランクされてきた。3 種類の方法により、作成された差スペクトルを図 7-15 に示したが、最小自乗法を用いた場合とそうでない場合の違いがはっきりとしている。各々の場合について、M1 モードによる第2成分検索の結果を表 7-17 に示した。ここでは NIES 法のみ結果を示したが、他

の手法の結果もほとんど同じである。 β 値が0.226及び0.500の場合では、第1成分の4-ヘキシルレゾルシンが再びランクされているのに対して、最小自乗法による β 値を用いた場合では o -ニトロフェノールが正しく検索されている。ニトロフェノールの異性体を検索のみで正しく識別することは不可能なので、この結果は十分に満足すべきものである。 $\beta = 0.500$ の場合でも o -ニトロフェノールが1位にランクされているが、同定の目安となる指標値、特にPC, R%, IC%があまり良くない。

オリジナルデータベースと修正データベースを使用した場合、検索の正解率に大きな差がみられたが、その原因はリファレンススペクトルの信頼性にかなりの差が認められることである。第1成分の検索正解率がリファレンススペクトルの違いによって受ける影響は比較的小さいが、混合スペクトルから第1成分のスペクトルを差し引く過程で、第1成分のリファレンススペクトルにかなりの差があると、差スペクトルが本来示すはずのパターンから大きくずれてしまうために、第2成分の検索正解率が低くなる。混合スペクトルを同定するのに、NIES-MSLSシステムが有効であることを以上で証明したが、次のような混合スペクトルの場合は必ずしも有効ではないことに注意する必要がある。

- 1) 第1成分と第2成分のマススペクトルがほとんど一致している場合
- 2) 混合スペクトル中に3成分以上が含まれている場合
- 3) リファレンススペクトルの信頼性がかなり悪い場合

7.6 要約

本章では大気、水、土壌、底質、生物体などの環境媒体中で採取された試料中からGC/MSによって検出された未知の有害化学物質を迅速、的確に同定することを目的として新しく開発したマススペクトル検索システムのアルゴリズム、リファレンスデータベースの構築、システムの構成とテストデータを

用いた検索結果の評価を行った。

本研究で得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) 短時間で数多くの未知のGC/MS スペクトルの検索が可能な手法を開発した。
- 2) リファレンススペクトルの精度に多少問題があっても、耐えられる手法を開発した。
- 3) 未知スペクトルの精度が悪くても同定可能な手法を採用した。
- 4) 混合スペクトルについては二成分を同時に検索できるシステムを設計した。
- 5) 当研究所のGC/MS (JMS-DX300) と大型電子計算機 (HITAC M-180) とのオンラインシステムを完成した。
- 6) リファレンススペクトルの登録、修正、削除が容易に可能なファイル構成を設計した。
- 7) ユニークなIDナンバーの採用により、常に分子量順、元素組成順にデータが登録される方式を開発した。
- 8) 未知スペクトルの同定のほかに、キーワードの使用により、物質名、CASナンバー、化学式、分子量などの検索が可能なシステムとした。

表 7-1 プリサーチの項目

フィルター	プリサーチ A (S1)	プリサーチ B (S2 M1 M2)
1 分子量範囲	$\left\{ \begin{array}{l} \text{最大}m/z-18 \\ \text{とベースピーク} \\ \text{の}m/z-10 \text{ の} \\ \text{大きい方の値} \end{array} \right\} \sim (\text{最大}m/z \times 2)$	(ベースピークの $m/z-10$) \sim (最大 $m/z \times 3$)
2 分子イオン	リファレンススペクトルに強度 5 % 以上の分子イオンピークがある場合、サンプルスペクトルも、相当する m/z に強度 2.5 % 以上のピークを持つ。	同左、ただし強度は 1 % 以上
3 最大質量ピーク(1)	リファレンススペクトルは、サンプルスペクトルの最大 $m/z+5$ より上に、強度 5 % 以上のピークを持たない。	
4 最大質量ピーク(2)	サンプルスペクトルは、リファレンススペクトルの最大 $m/z+3$ より上に強度 5 % 以上のピークを持たない。	
5 ベースピーク	リファレンス、サンプルスペクトルのベースピークに相当する m/z に強度 50 % 以上のピークがお互いに存在する。	サンプルスペクトルは、リファレンスのベースピークに相当する m/z に強度 30 % 以上のピークを持つ
6 転位ピーク	サンプルスペクトルは、リファレンスに分子イオンから偶数質量の脱離による強度 20 % 以上のピークがある場合、相当する m/z にリファレンスの 0.5 倍又は 20 % 以上の強度のピークを持つ。	同左、ただし強度は、リファレンスの 0.3 倍又は 20 % 以上
7 同位体ピーク	Cl, Br, S又はSiを含むリファレンスが最高質量部分に 2 マスおきの同位体パターンを有する場合、サンプルスペクトルも同様のパターンを示す。	

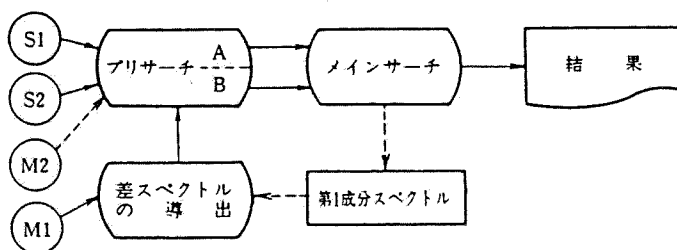


図 7-1 検索順の概念図

表 7-2 NIES法における不一致ピークの失点

リファレンスのピーク強度範囲	失 点
$I_j^R < 10\%$	1
$10\% \leq I_j^R < 20\%$	2
$20\% \leq I_j^R < 30\%$	3
$30\% \leq I_j^R < 40\%$	5
$40\% \leq I_j^R < 50\%$	7
$50\% \leq I_j^R < 70\%$	9
$70\% \leq I_j^R$	11

表 7-3 NIES法におけるピーク強度の揺らぎの許容パラメータ

リファレンスのピーク強度範囲	α_j
$I_j^R < 10\%$	4.0
$10\% \leq I_j^R < 30\%$	3.5
$30\% \leq I_j^R < 50\%$	3.0
$50\% \leq I_j^R < 70\%$	2.5
$70\% \leq I_j^R$	2.0

表 7-4 A値と強度範囲

A-value	Intensities
0	0.0% ~ 2.1%
1	2.2% ~ 6.9%
2	7.0% ~ 15.9%
3	16.0% ~ 30.9%
4	31.0% ~ 54.9%
5	55.0% ~ 100.0%

表 7-5 ピーク優先順を決めるためのC値

ピーク	C
ベースピーク	100
分子イオンピークのうち最強ピーク	100
転位ピーク ⁽¹⁾	100
18,20,27,28,30,32,34,36,42,44,46,48, 56,60,64 amuの中性欠損に相当するもの のうち最強ピーク	100
強度2%以上のピーク	30
その他	0

注) 定義は、2.2.3 参照

レ コ ー ド キ ー	数 値 分 子 量	スペクトルデータ						U 値		A 値		K SORT		K 15	NPK 2	NPK (ピーク本数)	BP		M E	ISNM (4)				NIS (同位体ピーク本数)	I S O T O P			
		m/z			INT			ビ ー ク 1	ビ ー ク 100	ビ ー ク 1	ビ ー ク 100	ビ ー ク 1	ビ ー ク 100				(1)	(2)		C I の 原 子 数	B r の 原 子 数	S i の 原 子 数	S の 原 子 数					
		ビ ー ク 1	"	"	ビ ー ク 100	"	"																			ビ ー ク 1	"	"
B4T (48)	B (2)	B (2)	" "	B (2)	B (2)	" "	B (2)	B (2)	" "	B (2)	B (2)	" "	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)				

ISOPK (同位体ピークの強度化)					N R A P (転移ピーク本数)	MRAP (転移ピークの m/z)										IRAP (転移ピークの INT)										I L I M	M O L I O N
ビ ー ク 1	ビ ー ク 2	ビ ー ク 3	ビ ー ク 4	ビ ー ク 5		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)		
E (8)	E (8)	E (8)	E (8)	E (8)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)

BIT: ビット列
B : Binary Fixed
E : Decimal Float

(1) スペクトラムデータファイル
(1) Spectrum data file

レ コ ド キ ー	化 合 物 名 称
BIT (48)	C (200)

	分 子 式	CAS ナンバ	分 子 量 *	Retention Index					コ メ ン ト
				(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
	C (32)	C (15)	E (16)	E (4)	E (4)	E (4)	E (4)	E (4)	C (25)

BIT: ビット列
C : Character
E : Decimal Float

(2) ネームデータファイル
(2) Name data file

図 7-2 データベースファイルフォーマット

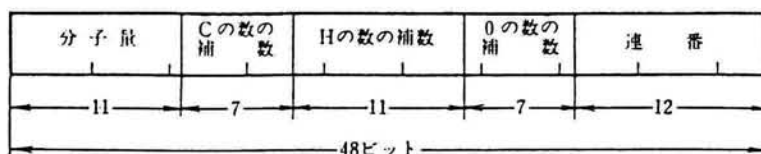


図 7-3 レコードキーの構成

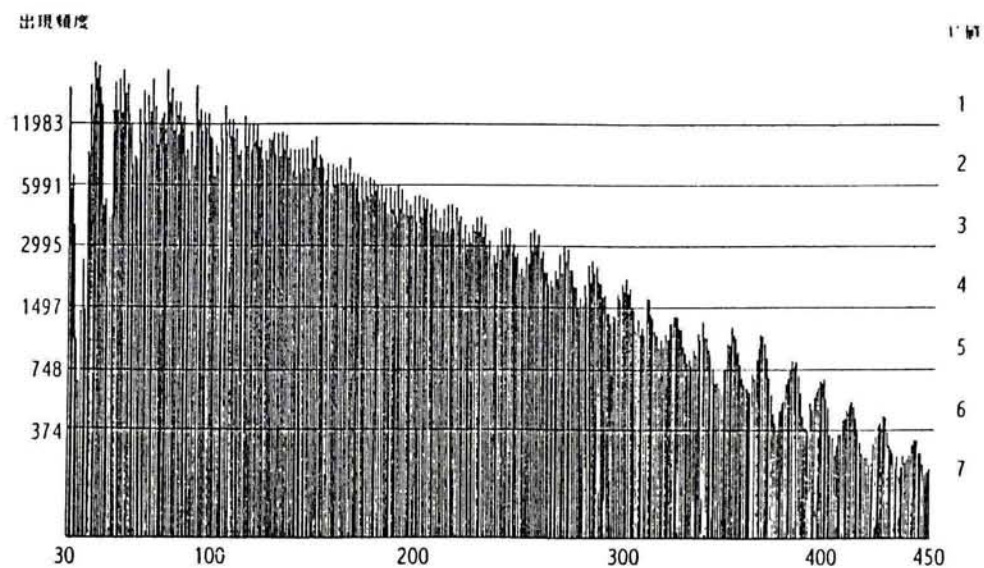


図 7-4 m/z ごとのピークの出現頻度とU値

表 7-6 データベース収録項目

(1) スペクトルデータファイル

(1) Spectrum data file

収録項目名	付加情報	内 容
KEY	*	レコードキー 本システムでの化合物 ID 番号
MW	*	整数分子量
m/z, Int		質量数と強度 (ベースピーク強度=1000)(100 本まで)
U, A	*	McLafferty 等の定義によるU値とA値 (各ピークごと)
KSORT	*	ピーク優先順位: K=U+A+C の大きさの順 (1~100)
K 15	*	KSORT=15 (15 番目の優先順) のピークと同一の K の値を持つ最大の KSORT の値
NPK 2	*	強度 20 (2%) 以上のピーク本数
NPK	*	全ピーク本数
BP(2)	*	ベースピークのマスナンバ (高質量側から 2 本まで)
MME	*	許容されるピークの最大マスナンバ (分子量+Cl 原子数×2+Br 原子数×2+Si 原子数+S 原子数+3)
ISNM(4)	*	各々Cl, Br, Si, S の原子数
NIS	*	最高質量部分に見られる同位体ピーク本数
ISOTOP	*	同位体ピークの最大マスナンバ
ISOPK(5)	*	同位体ピークの最大強度を 1.0 とした時の他の同位体ピークの強度比 (5 本まで)
NRAP	*	60 以上のマスナンバに表れる強度 200 (20%) 以上の転位ピークの本数
MRAP(10)	*	転位ピークのマスナンバ (10 本まで)
IRAP(10)	*	転位ピークの強度 (10 本まで)
MOLION	*	強度 50 (5%) 以上の分子イオンのマスナンバ

(2) ネームデータファイル

(2) Name data file

収録項目名	付加情報	内 容
KEY	*	レコードキー
NAME		化合物名 (慣用名¥慣用名¥……¥正式名)
MFORM		分子式
CAS		CASレジストリーナンバー
MWAC	*	精密分子量
TPRI(5)		保持指標 (5 種のカラム)
COMMENT		スペクトルの出典, 測定条件等

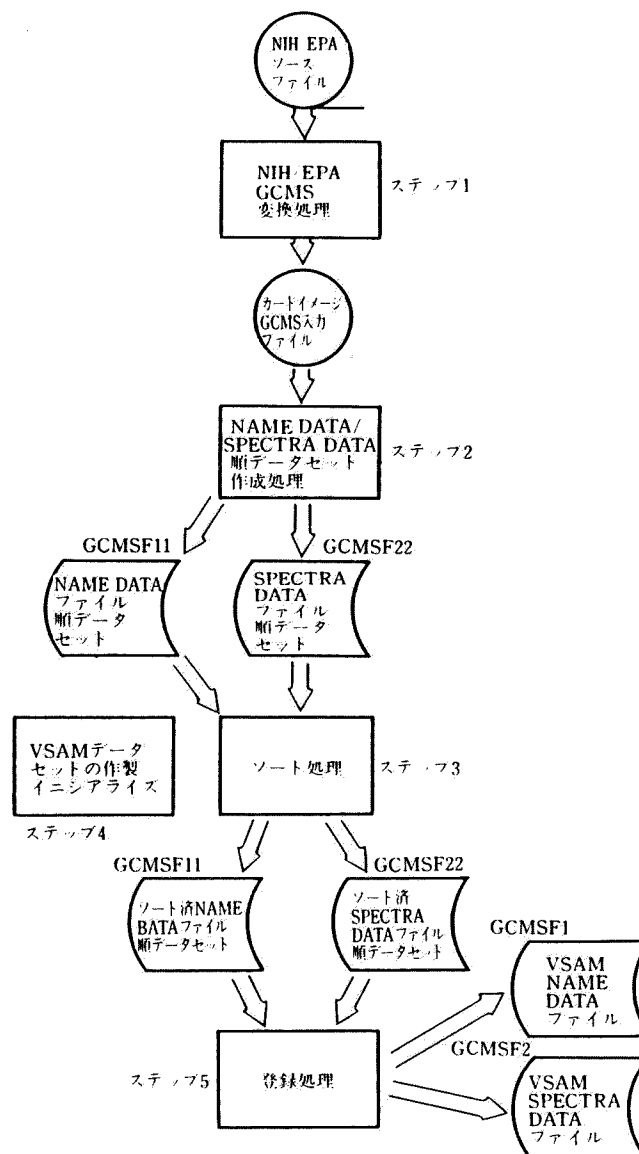


図 7-5 データベース構築手順

表 7-7 データベース構築プログラムへの入力項目

項 目	形式 (バイト数)	備 考
一連番号	数字(6 バイト)	スペクトルを区別するためのもの レコードキーとは無関係 無い場合は "U"
CAS番号	文字(15 バイト)	
化合物名	文字(200 バイト以下)	
分子式	文字(55 バイト)	
スペクトルデータ m/z値 強度	数字(5 バイト, 5 バイト)	800 本まで入力可能 (強度 1%以上)
保持指標	数字(6 バイト×5)	
コメント	文字(25 バイト)	

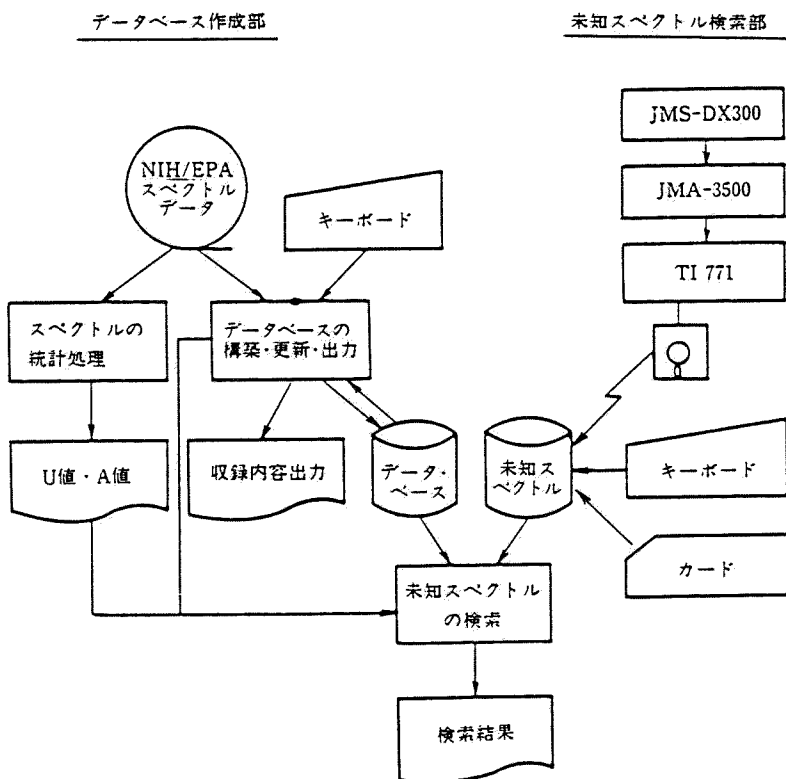


図 7-6 NIES-NSLS システムの構成

表 7-8 ブリサーチの各ステップを通過したリファレンススペクトルの数

化 合 物	ステップ 1	ステップ 2	ステップ 3	ステップ 4	ステップ 5	ステップ 6	ステップ 7
Camphene	21867	7307	4343	2548	87	33	32
<i>p,p'</i> -DDT	8293	3662	2305	2135	8	6	6
2-Hexanol	11533	3889	1388	1149	68	58	57
Citronellol	23099	7667	4661	2397	210	67	66
Cholesterol	6132	3096	2088	1131	27	6	6
Acetophenone	19807	6445	3458	2118	71	48	48
3-Octanone	21144	6936	3900	2438	419	232	228
Hexanoic acid	15070	4895	2153	1967	18	11	10
Isobutyl butyrate	18781	6033	3065	2895	120	53	53
Butyl benzoate	22498	7156	4151	3893	125	70	67
Skatole	20785	6937	3921	2521	51	20	20
<i>o</i> -Nitrophenol	21236	7037	4095	2646	37	9	6
Methylparathion	15544	5871	3422	1811	9	6	6
Dipropyl sulfide	19661	6455	3483	2178	309	156	149
Hexachlorocyclopentadiene	14417	5819	3484	1871	12	10	10
Hexachlorobiphenyl	7605	3763	2559	1252	19	6	6
Dibutyl phthalate	14281	5368	3044	2543	30	18	18

リファレンススペクトルの総数は 38812。S1 モードによる検索

表 7-9 ブリサーチの各ステップを単独で実行した場合のフィルタリング効率

ステップの内容	<i>r</i>	<i>t</i>	<i>r/t</i>
・ 検索分子量範囲の設定	0.5517	$5.577 \times 10^{-6} \text{ s}$	$9.89 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
・ 最大質量ピークチェック I	0.6591	1.337×10^{-5}	4.93×10^4
・ 最大質量ピークチェック II	0.2457	1.545×10^{-5}	1.59×10^4
・ ベースピークチェック	0.9844	1.274×10^{-4}	7.73×10^3
・ 転移ピークチェック	0.8183	5.399×10^{-5}	1.52×10^4
・ 分子イオンピークチェック	0.6273	2.585×10^{-5}	2.43×10^4
・ 同位体ピークチェック	0.1724	2.312×10^{-5}	7.46×10^3

*r*は除去されたリファレンススペクトルの割合。

$t = \frac{\text{処理に要した時間}}{\text{処理されたリファレンススペクトルの総数}}$

表 7-10 ブリサーチにおける各ステップのフィルタリング効率 (r/t) と通過スペクトル数

順位	内 容	フィルタリング効率 (r/t)*	通過スペクトル数*
1	検索分子量範囲の設定	$9.89 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	17398
2	分子イオンピークチェック	8.70×10^4	5913
3	最大質量ピークチェック I	2.60×10^4	3311
4	最大質量ピークチェック III	2.51×10^4	2183
5	ベースピークチェック	1.22×10^4	81
6	転移ピークチェック	1.97×10^3	43
7	同位体ピークチェック	6.87×10	42

* 254 スペクトルについての平均値。リファレンススペクトルの総数は38812。

表 7-11 ブリサーチの全ステップを用いた場合とステップ 1 だけを用いた場合の検索所要時間

コンピュータの 実行内容	ブリサーチの全ステップ を用いた場合	ブリサーチのステップ 1 のみを用いた場合
未知スペクトルデータ のフォーマット	1.01 秒	1.01 秒
ブリサーチのステップ		
1	0.22	0.22
2	0.14	
3	0.09	
4	0.03	
5	0.19	
6	0.02	
7	0.01	
メインサーチ	0.23	24.56
合 計	1.94	25.79

254 未知スペクトルで測定した結果から、未知スペクトル 1 個当たりについて計算した平均値。

表 7-12 SIモードによる単一スペクトルの検索結果

データベース メインサーチの手法	オリジナルデータベース			修正データベース		
	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
リストでの順位	全未知スペクトルに対する該当スペクトル数の割合 (%)					
1	57	54	56	96	96	98
2	10	11	10	3	3	1
3	4	4	7	0	0	0
4	3	2	3	0	0	0
5	1	2	1	0	0	0
6	2	1	1	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0
8	1	0	0	0	0	0
9	0	1	0	0	0	0
10	0	0	1	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0
12	0	2	0	0	0	0
13	0	0	1	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0
正解率 (%)	75	73	77	100	100	100
不合格の割合 (%)	3	4	3	0	0	0
失格の割合 (%)	20	22	19	0	0	0

正解が1～5位にリストされた場合を合格、6～15位にリストされた場合を不合格、まったくリストされなかった場合を失格と判定した。(以後の表でも同じように判定した)

表 7-13 リファレンススペクトルのピーク本数と検索の正解率

ピーク本数*	I		II		III		IV		V	
	NIES	PBM	NIES	PBM	NIES	PBM	NIES	PBM	NIES	PBM
正解率 (%)	76	74	75	70	76	73	74	70	67	68
不合格の割合 (%)	4	5	4	5	4	6	5	5	9	5
失格の割合 (%)	20	21	21	25	20	21	21	25	24	27

* スペクトル中の各ピークを重要さの順に順位づけを行い、その順位を KSORT と呼ぶパラメーターで表す。ピークの重要さは K 値で表す。

I. 相対強度 1%以上のピークについて、KSORT=15 までの全ピークを使用する (15 本)。

II. 相対強度 1%以上のピークについて、KSORT=15 のピークの K 値と同じ K 値を有するピークの中で、最大の KSORT をもつピークまでの全ピークを使用する (15+ α 本)。

III. 相対強度 2%以上のピークについて、KSORT=15 までの全ピークを使用する (15 本)。

IV. 相対強度 2%以上のピークについて、KSORT=15 のピークと同じ K 値を有するピークの中で、最大の KSORT をもつピークまでの全ピークを使用する (15+ α 本)。

V. 相対強度 2%以上の全ピークを使用する。

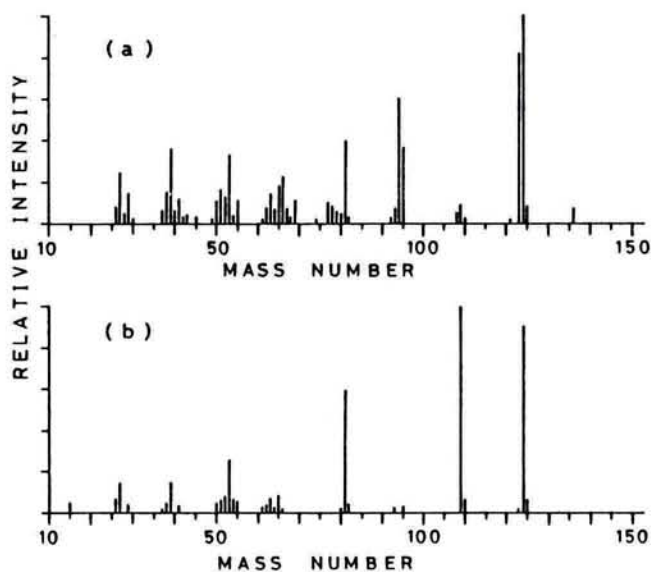


図 7-7 p-メトキシフェノールのマススペクトル
(a) オリジナルデータ (b) 修正データ

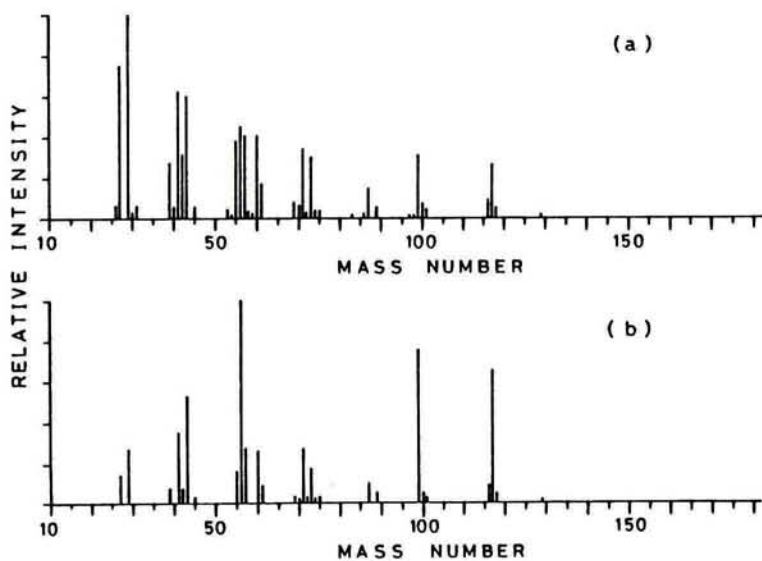


図 7-8 カプロン酸ブチルのマススペクトル
(a) オリジナルデータ (b) 修正データ

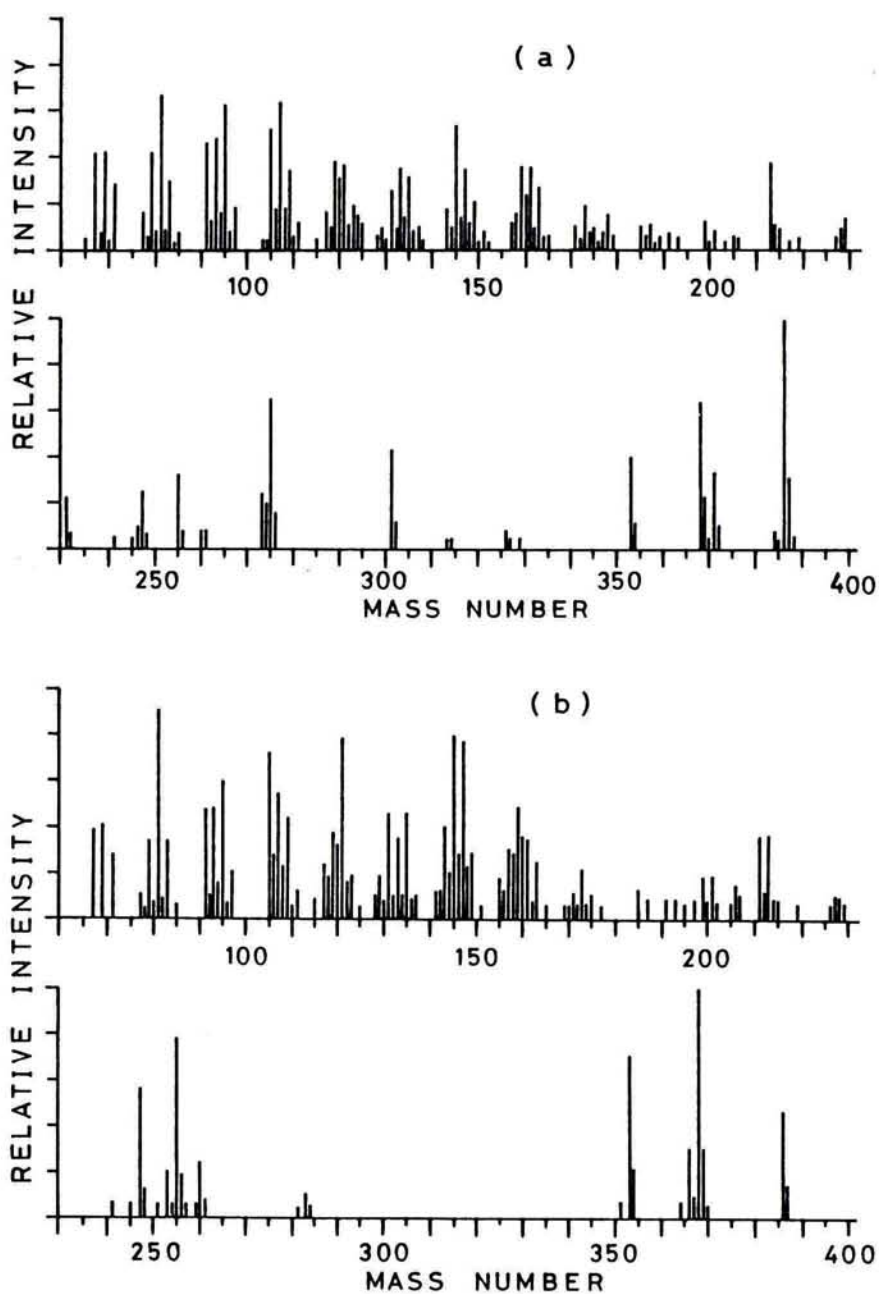


図 7-9 コレステロールのマスペクトル

(a) 正常なスペクトル (b) 異常なスペクトル

表 7-14 S1およびS2モードによる混合スペクトルの検索結果

データベース	オリジナルデータベース						修正データベース					
モード	S 2			S 1			S 2			S 1		
メインサーチ	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
割合 (%)												
1位	42	40	35	37	35	27	82	74	72	51	53	56
2位	8	4	6	5	0	5	7	5	10	5	2	2
3位	7	6	11	2	4	11	2	3	1	3	1	1
4位	2	6	7	1	0	1	3	1	2	1	0	0
5位	2	0	2	1	2	1	0	0	1	0	0	0
正解率 (%)	63	55	61	47	41	45	94	83	86	60	57	59
不合格の割合 (%)	13	8	19	6	0	6	3	3	7	1	2	2
失格の割合 (%)	24	37	20	47	59	49	3	14	7	39	41	39

表 7-15 M2モードによる混合スペクトルの検索結果

(1) オリジナルデータベースを使用した場合

β の 算 出 法 ^{a)}	1			2			3		
メインサーチ	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
リストの順位	全スペクトル中の該当スペクトルの割合 (%)								
1	29	31	35	14	20	31	24	22	29
2	10	10	10	8	12	6	8	10	6
3	6	2	2	6	2	2	4	2	2
4	4	4	4	8	2	4	6	4	8
5	2	2	4	4	2	0	4	2	2
正 解 率 (%)	51	49	55	41	59	45	47	41	47
不合格の割合 (%)	6	4	10	14	2	12	12	2	16
失格の割合 (%)	43	47	35	45	59	45	41	57	37

(2) 修正データベースを使用した場合

β の 算 出 法 ^{a)}	1			2			3		
メインサーチ	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
リストの順位	全スペクトル中の該当スペクトルの割合 (%)								
1	58	70	76	65	84	84	66	84	88
2	5	5	1	7	5	6	6	4	5
3	4	1	1	6	0	0	6	0	0
4	4	1	1	2	2	0	2	2	0
5	1	0	0	1	1	0	1	1	0
正 解 率 (%)	71	78	80	82	93	90	82	92	92
不合格の割合 (%)	9	2	3	7	1	3	7	1	2
失格の割合 (%)	20	20	17	11	6	7	11	7	6

a) β の算出法は次のとおり。1 : 最小自乗法, 2 : ρ_{\min} , 3 : ρ_{\min} と0.500の大きな方の値。

表 7-16 M1モードによる混合スペクトルの検索結果

(1) オリジナルデータベースを使用した場合

β の 算 出 法 ^{a)}	1			2			3		
メ イ ン サ ー チ	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
リ ス ト の 順 位	全スペクトル中の該当スペクトルの割合 (%)								
1	24	27	27	10	15	14	18	20	23
2	10	8	10	6	8	6	7	10	4
3	3	1	3	7	1	1	4	1	1
4	4	3	4	6	1	4	6	3	7
5	3	4	4	3	3	1	3	3	1
正 解 率(%)	44	44	48	31	30	27	38	37	37
不合格の割合(%)	7	2	8	13	4	14	11	4	15
失 格 の 割 合(%)	49	54	44	56	66	59	51	59	48

(2) 修正データベースを使用した場合

β の 算 出 法 ^{a)}	1			2			3		
メ イ ン サ ー チ	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
リ ス ト の 順 位	全スペクトル中の該当スペクトルの割合 (%)								
1	56	68	74	64	84	84	64	84	86
2	5	5	1	7	5	6	7	3	5
3	3	1	1	6	0	0	6	0	0
4	3	1	1	2	2	1	2	2	0
5	1	0	0	1	1	0	1	1	0
正 解 率(%)	68	75	77	80	92	90	80	91	91
不合格の割合(%)	8	2	4	6	1	2	6	1	2
失 格 の 割 合(%)	24	23	19	14	7	8	14	8	7

a) β の算出法は次のとおり

1 : 最小自乗法, 2 : ρ_{\min} , 3 : ρ_{\min} と0.500の大きな方の値。

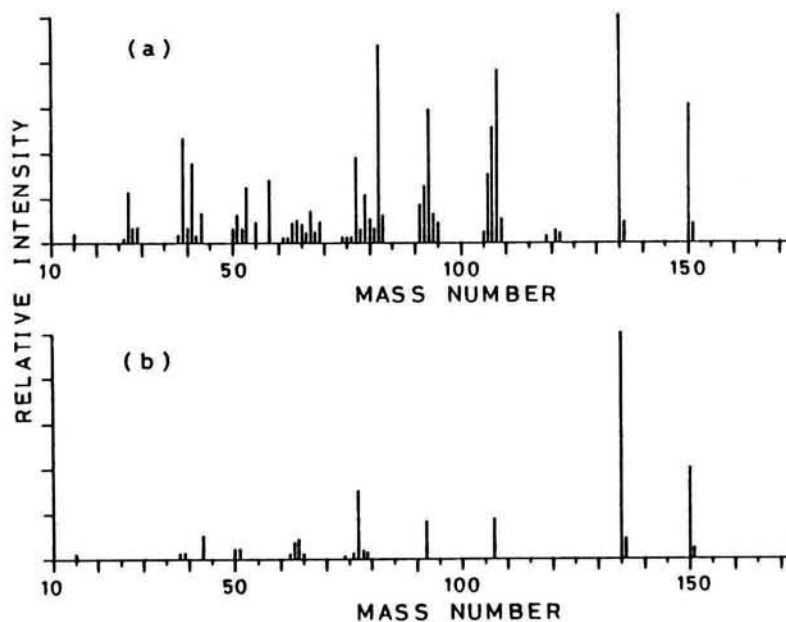


図 7-10 第 1 成分の検索でNIES法だけが成功した例

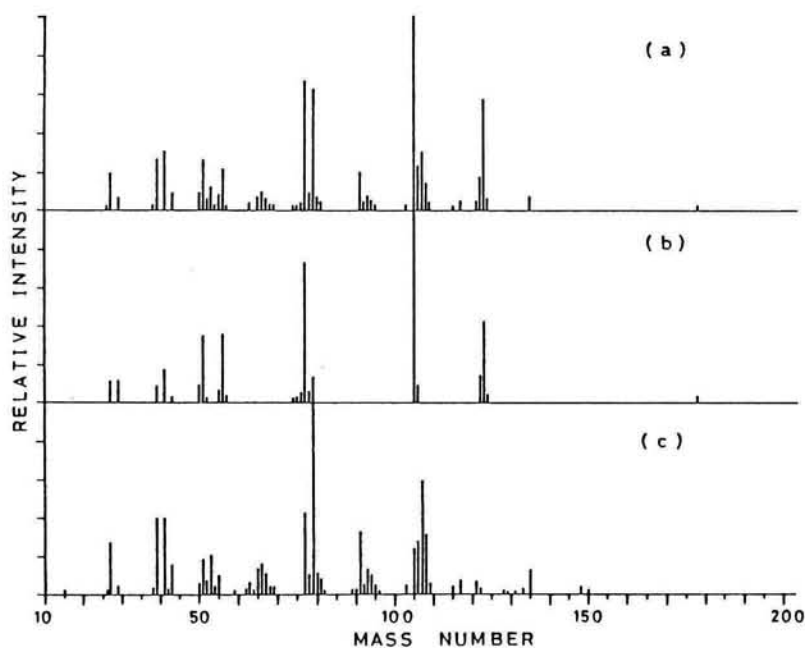


図 7-11 第 1 成分が異なる混合スペクトルの例

(a)安息香酸ブチルとミルテノールの混合スペクトル

(b)安息香酸ブチルとマススペクトル

(c)ミルテノールのマススペクトル

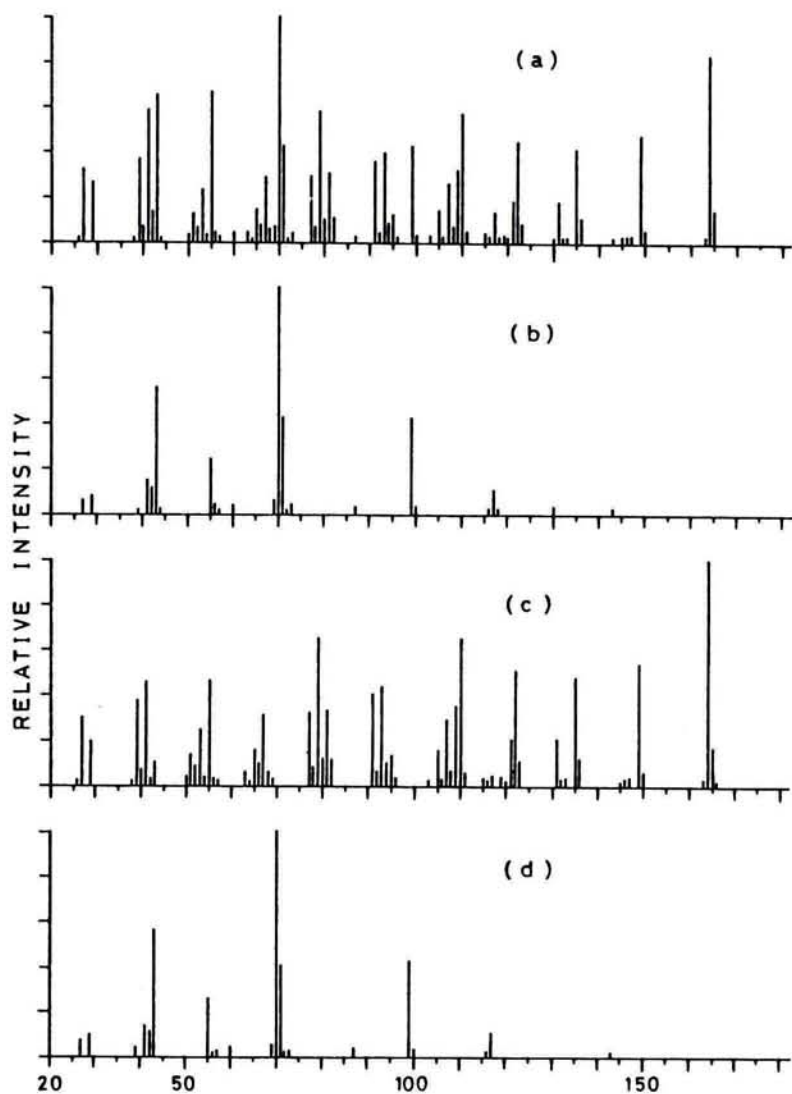


図 7-12 M2モードで成功した検索例

(a) 混合スペクトル (b) 最小自乗法による β 値(0.945)を用いて作成した差スペクトル (c) 第1成分のマスマスペクトル (d) 第2成分のマスマスペクトル

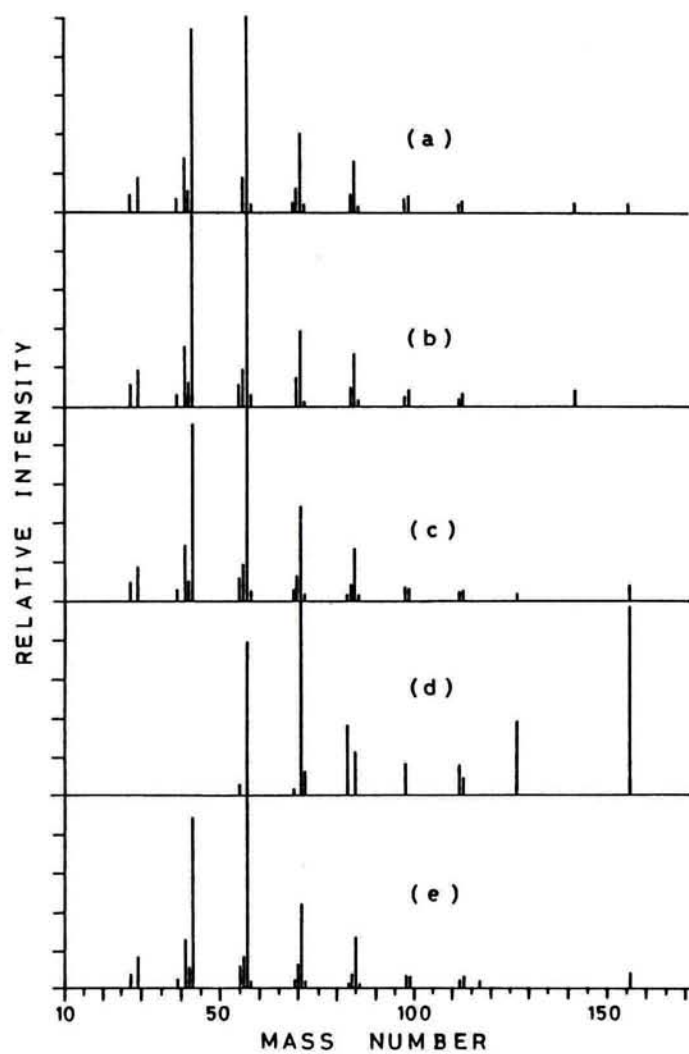


図 7-13 第1成分と第2成分のマススペクトルが類似している
スペクトルの例

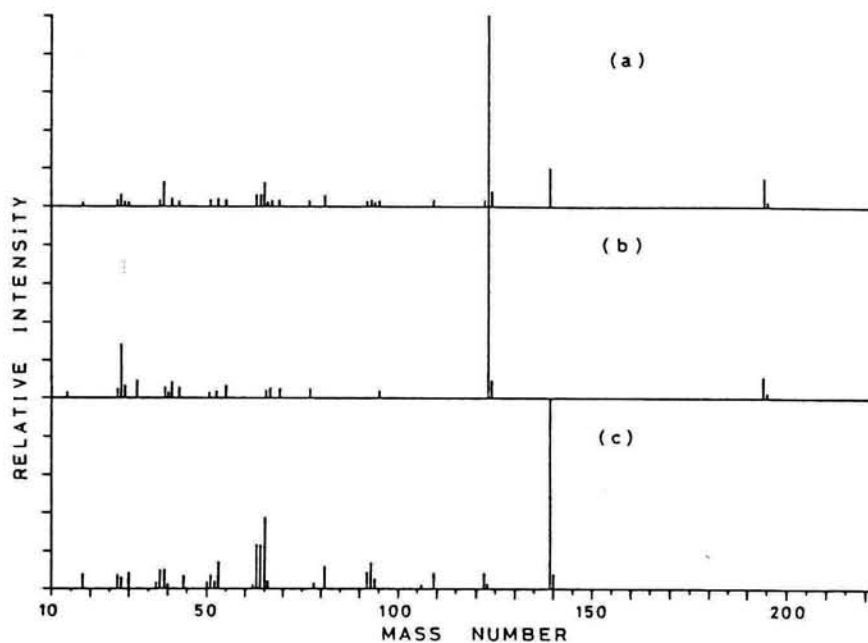


図 7-14 混合スペクトルの例

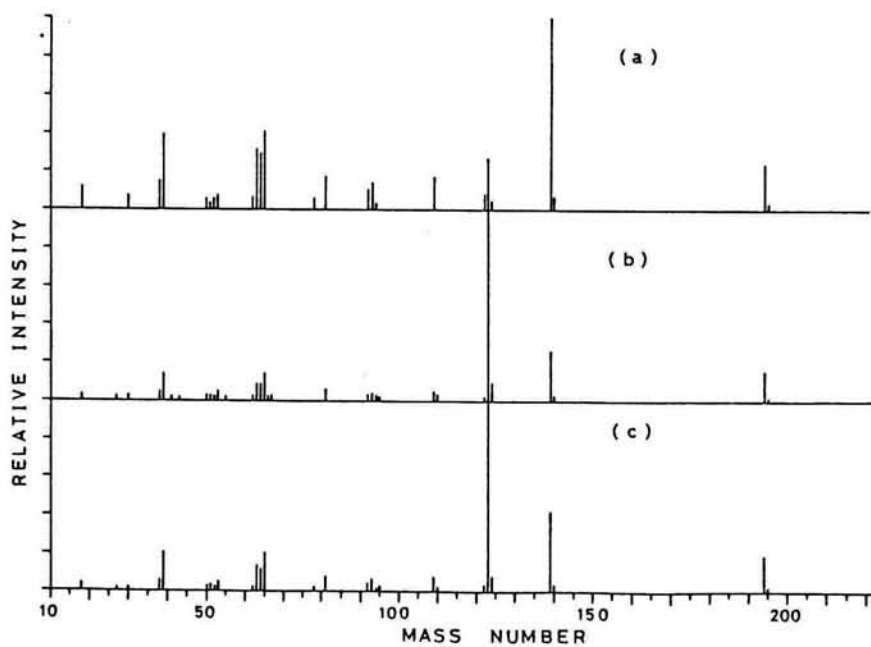


図 7-15 混合スペクトルから作成した差スペクトル

表 7-17 混合スペクトルにおけるM1モードでの第2成分の検索結果

(1) 最小自乗法による場合 ($\beta=0.945$)						
順位	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	<i>p</i> -Nitrophenol	0.894	0.218	0.602	0.321	0.507
2	<i>o</i> -Nitrophenol	0.845	0.154	0.730	0.208	0.580
3	<i>m</i> -Nitrophenol	0.833	0.316	0.480	0.415	0.472
(2) ρ_{\min} による場合 ($\beta=0.226$)						
順位	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	4-Hexylresorcine	0.821	0.269	0.432	0.324	0.449
2	<i>p</i> -Nitrosophenol	0.811	0.404	0.411	0.324	0.415
3	1-(1', 3'-Dimethyl-3'-butenyl)-4-fluorobenzene	0.578	0.363	0.391	0.412	0.448
(3) ρ_{\min} と0.500の大きな方の値を用いる場合 ($\beta=0.500$)						
順位	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	<i>o</i> -Nitrophenol	0.811	0.304	0.463	0.375	0.427
2	4-Hexylresorcine	0.641	0.349	0.395	0.475	—
3	1-(1', 3'-Dimethyl-3'-butenyl)-4-fluorobenzene	0.467	0.438	0.356	0.500	—

順位はすべてNIES法での結果によった。

第8章 結論

8.1 本研究のまとめ

本研究は約20年間にわたる大気汚染に関する広範囲の研究を取りまとめたものである。研究の対象は大別して大気汚染の現象解析と計測・モニタリング手法とに分けられる。

現象解析の対象範囲は道路内の汚染物質の挙動の解明、都市域周辺に及ぶ、光化学スモッグ現象の予測および日本列島のバックグラウンドオゾンの動態の研究まで、局所的なスケールからグローバルスケールの範囲であった。

また、計測、モニタリング手法は、 SO_x 、 NO_x カーボンなどの無機系成分と有害化学物質の検索システムの開発という多くの大気汚染成分に及び、いずれも大気汚染制御のために重要な役割を果たす研究であると確信している。

次に各章の研究成果をまとめる。

第1章では、本研究の目的と、研究のフレームワークを示した。

第2章では、日本列島の代表地点においてバックグラウンドオゾンを数年間連続してモニタリングを実施し、オゾンに関する2つの重要な課題を解明した。

1つは日本列島のバックグラウンド地域におけるオゾンの季節変動を明らかにし、その主な由来は成層圏であることを推論した。さらに、現在重要な問題となりつつある成層圏オゾンの挙動をバックグラウンドオゾンのモニタリングから推定できる可能性のあることを示唆した。

もう一つは光化学オゾンの長距離輸送に関するもので、東京から北北東約70 離れた筑波山（標高 876m）、筑波山からさらに北方約80 離れた八溝山（標高 1024m）におけるオゾンのモニタリング結果と気象庁のアメダスステーションの風向、風速のデータを解析することによって南関東の人為起源による光化学オゾンの長距離移流の現象を確認した。

第3章は大気汚染レベルの評価指標に関する研究である。人為起源による汚染が著しい地域では SO_2 、 NO_x などの主要汚染物質の濃度あるいはそれらに重みをつけた相加平均、相乗平均などが複合汚染指標として、また、あさがお、きんもくせいなどの大気汚染に弱い植物が従来から大気汚染レベルの評価に用いられている。しかし、非汚染地域においては SO_2 、 NO_x などの濃度は、通常の測定機では検出困難であるため、指標とはなり得ない。

O_3 (O_3) はバックグラウンド地域においても十分検出可能な濃度範囲である。 O_3 は汚染地域において昼間濃度が高く、夜間低くなるが、非汚染地域では昼間と夜間の濃度差が小さい。この現象を利用して、 O_3 濃度の日変動の大きさを求めるモデルを作成し、これをグローバルスケールの大気汚染レベルの評価指標として提案した。 O_3 の日変動値と、同時に測定された SO_2 、 NO_2 などの日平均値との相関は非常に高く (> 0.9) 大気汚染レベルの指標として十分有効であることが確認された。

また、エアロゾル中の金属成分についても同様の検討を行った結果、バナジウム (V) が指標として有力であるとの見通しが得られた。

第4章はわが国では1970年頃からその現象が現れているにも拘らずいまだに有効な対策が行われていない光化学スモッグ現象の予測手法に関する研究である。

研究の対象地域を大阪平野として、2種類の予測手法を検討した。

1つは大気汚染のポテンシャル予報で大阪平野の地形、気象条件を詳細に解析し、光化学オキシダント濃度の高くなる条件を選び、チェックシート方式による予測を試みた。北部地域の81日間のデータによる予測の結果81%の適合率を挙げた。

もう1つは数学モデルによる予測である。

従来から同種の予測に用いられている変数増減法による重回帰モデルと大

気汚染のように汚染の経過はブラックボックスとしながらもその寄与、相関が極めて高い気象パラメータを関数とした場合などに有効であると言われていながらこれまで利用されていなかったGMDHモデルを用いた。

重回帰モデルによる予測の適合率86%に対して、GMDHモデルでは90%と高い精度を示した。この場合、光化学オキシダントの予測に強い影響を持つ高層の風などの気象データを利用できればさらに予測の精度を上げられるものと確信する。

第5章は道路内の自動車排出ガス成分の挙動に関する研究で市街地とくに道路内の自動車排出ガスによる NO_x 、SPMなどの汚染は現在最もその対策が急がれているものである。本研究では測定の容易さからCOを対象成分としたが、 NO_x など他の成分についても同様にシミュレートできる。

道路内汚染のこれ迄のシミュレーションにおいては関数となる気象パラメータが測定困難な値を入力することとしているため、実用化に問題があった。

本研究では、気象パラメータを建物上空の一般風、すなわち、モニタリングステーションの測定値を使用しているため、リアルタイム予測の実用化を可能とした。また、水理模型実験およびフィールド測定によって建物上部の風と道路内の気流の関係を明らかにし、道路周辺の構造物と道路内の気流の動きも同定することができた。

第6章は大気汚染成分の計測法に関するもので次の二つの研究を行った。

1つは簡易測定法に用いるシェルターの開発に関するものである。簡易測定法は気象要素、とくに風の影響を受けて精度が落ちる欠点を有しているが、その改善方法として、大気の暴露部分に分子拡散原理を用いる方法および強制通風により外部の風の影響を小さくする方法がある。前者は暴露量が少なくなり、感度が大幅に減少する欠点がある。ここでは後者の方法を用い、シェルター内を強制通風して常に一定の風量とすることとした。風洞実験にお

いて、シェルター内風速が一定であること（外気風速5m/s以下では）および感度が3倍程度になることを確認し、大阪府と青森県での実測において導電率測定法との相関も高いことを確認した。

もう1つはエアロゾル中の炭素成分の統一的分析法提案に関するものである。

エアロゾル中の炭素成分のうちとくに、元素状炭素と有機系炭素の環境中での役割から、その分離分析が重要であるが、検出方法が一般化していること、操作が容易であること、安定した測定値が得られることから熱分離法を選定し、3種類の異なった試料の分析結果から不活性ガス中での熱分離法を統一的分析法として提案した。

第7章は環境中に存在する有害な化学物質を同定するために、新しく開発したGC/MS スペクトルの検索システム、「NIES-MSLSシステム（National Institute for Environmental Studies Mass Spectral Library Search System）」に関するものである。

ここで開発したNIES-MSLS システムはこれまでに提案されているほかの検索手法に比べて次の利点を持っている。

- 1) 未知スペクトルの検索に要する時間が短い
- 2) リファレンススペクトルの質にかかわらず検索が可能である
- 3) 混合スペクトルの検索が可能である

そのために、NIES-MSLS システムは、プリサーチとメインサーチの2段階に分けた検索手法を採用している。プリサーチでは、マススペクトルのフラグメンテーションにおける経験則などに基づいて、分子量範囲の設定、各ピークのチェック、分子イオンのチェックなど1ステップのフィルタリングを行い、約38,800件のリファレンススペクトルを数件～数十スペクトルまで振るい落としている。メインサーチではピークの存在確率などを用いて、プリ

サーチで残ったリファレンススペクトルが対象のスペクトルである確からしさなどの順位付けを行っている。

混合スペクトルの検索は主成分（第1成分）の同定が終わった後、最小自乗法などの処理によって第2成分検索用のスペクトルを作成し、それについて同じプロセスで第2成分を検索するシステムとなっている。

未知スペクトルの性質によって、プリサーチの内容を変更して、検索の効率化も図っている。

テストデータによる検索の結果は次のとおりである。単一成分スペクトル254例、混合スペクトル88例について、2種類のデータベースによる検索を行った。NIH/EPA/MSDCマススペクトルデータベースをリファレンススペクトルとして検索した結果は単一成分について75%、混合成分については第1成分のみ63%、第1、第2両成分ともの場合35%の適中率であった。また、テストスペクトルと同じ条件で測定したスペクトルをリファレンススペクトルとして使用した場合の正解率は、混合スペクトルの第1成分94%、両成分とも検索できたのは77%であった。

実際の環境試料、例えば、大気中の悪臭成分などの同定でも良い結果が得られている。

また、ガスクロマトグラフ質量分析計と大型コンピュータとをミニコンピュータを介してオンラインで接続するシステムの開発にも成功した。これによって、サンプルの注入から、スペクトルの同定までをリアルタイムで実行することを可能にした。

8.2 今後の課題

各分野にわたる本研究の中で、今後に残された研究課題を次に列挙する。

1. 各地域における成層圏オゾンの地上における寄与率の推定
2. 光化学オゾンと NO_x などの反応に伴う長距離輸送現象の解明

3. 酸性雨現象などの指標成分の検索
4. 高層の気象パラメータを入力したGMDHモデルによる光化学オキシダントの予測
5. 強制通風用のエネルギー源に太陽エネルギー等を利用した装置の開発
6. 炭素成分の炭化する有機成分の内容の検討、溶媒抽出成分との関係の解明
7. 道路内汚染の挙動の高精度のモデル化
8. 化学物質の検索のためのリファレンススペクトルの確保とスペクトルの評価方法の開発

謝辞

本論文は大阪府公害監視センターおよび国立公害研究所において約20年間にわたって行ってきた研究の成果を取りまとめたものである。

筆者が環境汚染の研究を始めるに当り、研究の方向付けを始め、当初から研究全般にご教示いただいた京都大学名誉教授高松武一郎博士および筆者の研究に対して常に有益なご助言をいただき、また本論文の取りまとめにあたって的確なご指導をいただいた京都大学工学部衛生工学科教授平岡正勝博士に衷心より感謝いたします。本研究の遂行に当たって終始、適切なご指導、ご助言をいただいた京都大学工学部衛生工学科教授宗宮功博士および本論文の取りまとめに有益なご指導をいただいた京都大学原子エネルギー研究所教授高橋幹二博士に心から感謝いたします。

また、国立公害研究所において筆者の研究にご支援いただいた国立公害研究所副所長不破敬一郎博士および同計測技術部長松下秀鶴博士に深く感謝いたします。

大阪府公害監視センター以来、これまで筆者の研究過程において常に有益なご助言、ご援助をいただいた国立公害研究所総合解析部長内藤正明博士に心から感謝いたします。さらに、国立公害研究所において筆者の研究にご協力いただいた国立公害研究所計測技術部主任研究員安原昭夫博士および同部分析室刃刀正行氏、伊藤裕康氏、西川雅高氏に厚くお礼申し上げます。

使用記号

第2章

μ_f : 自由大気中900mbの風速 m/s

μ_T : 筑波山頂の風速 m/s

第3章

PL : 大気汚染指標

n : 測定日数

σ_i : i日の1時間値の標準偏差

μ_i : i日のオゾン濃度1時間値の日平均値

MP1 : 複合大気汚染指標

MP2 : 3成分複合大気汚染指標

第4章

X_1° : 日射量

X_2° : 気圧傾度 (大きさ)

X_3° : " (向き)

X_4° : パイロットバルーン (大きさ)

X_5° : パイロットバルーン (向き)

y : オキシダント濃度

G : GMDHの部分多項式の発生器

Z : GMDHの中間変数

第5章

H : 建物高さ

B: 道路幅

C: 道路内任意の点のCO濃度

C_b: 道路上空のCO濃度

λ : 道路内から上空への空気量 (速度の元をもつ)

H_e: 排出時の有効高さ

σ_y : 水平方向のCO濃度分布の標準偏差

σ_z : 鉛直方向のCO濃度分布の標準偏差

a, b: 大気安定度に関するパラメータ

Q_a: 単位面積当りの排出強度

r_i: 線源の列数

N: 交通量

q: CO排出強度 ($\text{m}^3/\text{m}^2, \text{sec}$)

v: 自動車の平均速度 (m/s)

e: 1台の車が単位時間当りに排出するCO量 ($\text{m}^3/\text{sec台}$)

L: 水平方向の代表長さ

Y: 垂直方法の代表長さ

U: 代表流速

Q: 代表排出量

P: 圧力

ρ : 流体の密度

ε : 流体の動粘性係数

g: 重力の加速度

F: 流体の単位体積に働く重力以外の外力

第6章

C_t: エアロゾル中の全炭素量

C_{ae} : エアロゾル中の元素状炭素量
 C_{ao} : エアロゾル中の有機系炭素量
 C_{ao_3} : エアロゾル中の炭酸塩炭素量
 C_r : 熱処理後の残存炭素
 TCD : 熱伝導度検出器
 FID : 水素炎イオン化検出器
 $NDIR$: 非分散型赤外線検出器
 W_b : 熱処理前の試料質量
 W_a : 熱処理後の試料質量

第7章

$A_{m/z}$: 各ピーク強度に対する累積出現頻度から求めた値
 U : 各 m/z におけるピークの出現確立から求めた値
 I : ピーク強度
 KS : 未知スペクトルがリファレンススペクトルであることの確かさ
 PC : 未知スペクトル中の不純物の割合
 α : ピーク強度の幅から経験的に求める値
 β : 混合スペクトル中の第1成分の混入割合
 ρ : リファレンススペクトルと未知スペクトルとのピーク強度の比
 θ : リファレンススペクトルのピーク数
 θ_{match} : 未知スペクトルと一致したピークに対応するマスナンバーの集合
 T : 昇温ガスクロマトグラフィーでの保持時間
 M : 同位体ピークのうち最強のピークの m/z
 I^R : リファレンススペクトル中の同位体ピークの最強ピーク
 I^D : 差スペクトルのピーク強度

I^R : リファレンススペクトルのピーク強度
$$I^u$$
 : 未知スペクトルのピーク強度

S1: 単一スペクトルの検索モード1

S2 : " 2

M1: 混合スペクトルの検索モード1

M2 : " 2

KSORT: ピークの優先順位

C: ピークの優先順位を決めるために分子イオンピーク等から求めた値

ISOTOP: 同位体ピークの最大マスナンバー

ISJPK: 同位体ピークの最大強度を1.0とした時の他の同位体ピークの強度比

参考文献

第2章

- 1) Junge, C. E. (1963): Air chemistry and radioactivity. Academic Press, 3, 37-59.
- 2) Junge, C. E. (1962): Global ozone budget and exchange between stratosphere and troposphere. *Tellus*, 14, 363-377.
- 3) NOAA (1986): Geophysical Monitoring for Climatic Change No. 13 Summary Report 1984.
- 4) 忠鉢 繁 (1985): 南極昭和基地における地上オゾン濃度観測. 第25回大気汚染学会講演会講演要旨集, 301.
- 5) Chubachi, S. (1985): Surface Ozone Observation at Showa Station, Antarctica from February 1982 to January 1983 Proceedings of the Seventh Symposium on Polar Meteorology and Glaciology, National Institute of Polar Research, Dec. 1985, 63-68
- 6) Ludwig, F. L., W. B. Buff and H. B. Singh (1977): Important factors affecting rural ozone concentration, EPA-600/3.77-001a Jan.
- 7) Singh, H. B., F. L. Ludwig and W. B. Johnson (1987): Tropospheric ozone: Concentrations and variabilities in clean remote atmospheres. *Atmos. Environ.*, 12, 2185-2196.
- 8) Singh, H. B., W. Viezee, W. B. Johnson and F. L. Ludwig (1980): The impact of stratospheric ozone on tropospheric air quality. *J. Air pollut. Control Assoc.*, 30, 1009-1017.
- 9) Reed, R. J. (1955): A study of characteristic type of upper-level frontogenesis. *J. Met.*, 12, 226-237.

- 10) Danielsen, E. F. (1968): Stratospheric-troposphere exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity. J. Atmos. Sci., 25, 502-518.
- 11) Johnson, W. B. and B. Vizee (1981): Stratospheric ozone in the lower troposphere-1. Presentation and interpretation of aircraft measurements. Atmos. Environ., 15, 1309-1323.
- 12) Reiter, E. R. (1976): The role of stratospheric import on tropospheric ozone concentration. Proc. Int. Conf. on Photochemical Oxidant Pollution and its control. EPA Report No. EPA-600/3-77-001A.
- 13) Reiter, E. R. (1978): Impact of stratospheric ozone on tropospheric concentrations. American Society for Testing and Materials, 506-519.
- 14) Kelly, N. A., G. T. Wolff, M. A. Ferman and P. R. Monson (1979): Ozone measurements at a remote South Dakota site. 72nd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, June 24-29.
- 15) Hoffer, T. E., R. J. Farber and E. C. Ellis (1982): Background Continental Ozone Levels in the Rural U. S. Southwest desert. Sci. Total Environ., 23, 17-30.
- 16) Sharpiro, M. A. (1978): Annual report of national center for atmospheric research. Environ. Sci. Tech., 14, 15-18.
- 17) Sharpiro, M. A. (1980): Turbulent mixing within tropopause folds as a mechanism for the exchange of chemical constituents between the stratosphere and troposphere. J. Atm. Sci., 37, 994-1004.
- 18) Chung, V. S. and T. Dann (1985): Observation of stratospheric ozone at the ground level in Regina, Canada, Atmos. Environ., 19, 157-162.

- 19) Derwent, R. G., A. E. J. Eggleton, M. L. Williams and C. A. Bell (1978): Elevated ozone levels from natural source. Atmos. Environ., 12, 2173-2177.
- 20) Wolff, G. T., M. A. Ferman and P. R. Monson (1979): The distribution of beryllium-7 within high pressure systems in the eastern U. S., Environ. Sci. Tech., 14, 15-18.
- 21) Harthorn, J. W. and H. M. Warker (1976): A "TEXUS SIZE" ozone episode tracked to its source. Proc. Int. Conf. on Photochemical Oxidant Pollution and its control, EPA Report No. EPA-600/3-77-001A.

第3章

- 1) Kelly, N. A., G. T. Wolff and M. A. Ferman (1982): Back ground pollutant measurements in air masses Affecting the eastern half of the United States-1. Air mases arriving from the north west. Atmos. Environ., 16 (5), 1077-1088.
- 2) Petrenchuk, O. P. (1977): Atmospheric Precipitation Sampling Procedures and Application of Ground Water Chemical Composition Data to the Estimation of Background Aersol Chemical Composition. WMO. Air Pollut. Meas. Tech. Conf. Part 2, 50-57.
- 3) 玉置元則, 平木隆年, 渡辺 弘 (1985): 大気中の窒素酸化物による雨水の質的变化 - 大気の浄化と雨水の酸性化. 大気汚染学会誌, 20 (2), 71-81
- 4) Mizoguchi, T., Nishikawa and M. Kunugi (1985): Backgrond air pollutant measurements and selection of background sites in Japan. Res. Rep. Natl. Environ. Stud. Jpn., No. 79, 9-10.
- 5) 環境庁大気保全局 (1981~1983): 一般環境大気測定局測定結果報告

- 6) 玉置元則, 平木隆年 (1983): 大気中の N_2O の挙動大気汚染学会誌, 18(4), 275-284.

第4章

- 1) 近畿の風 昭和46年9月 大阪管区気象台
- 2) 気象からみた大阪の大気汚染 昭和43年2月 大阪管区気象台
- 3) 大阪平野の局地気象と大気汚染気象予報 昭和53年3月 大阪管区気象台
- 4) S. Ikeda, M. Ochiai, and Y. Sawaragi: Sequential GMDH algorithm and its application to river flow prediction, IEEE Trans. Systems, Man, and Cybern., vol. SMC-6, No7, pp 473-479, 1976.
- 5) 池田三郎、植木義一: GMDH (発見的自己組織化法) と複雑な系の同定、予測、計測と制御、14-2, 185/195, 1975.

第5章

- 1) OECD PARIS (1987); OECD ENVIRONMENTAL DATA
- 2) Walters, T. S., (1957) Diffusion from an infinite line source lying perpendicular to the mean wind velocity of a turbulent flow, Quart. Jour., Mech, & Applied Math., 10, 214-219.
- 3) Roberts, O. F. T., (1923) The theoretical scattering of smoke in a turbulent atmosphere, Proc. Roy. Soc., 104, 640-654.
- 4) Rao, S. T. and M. T. Keenman (1980), Suggestions for Improvement of the EPA-HIWAY' model, J. APCA, 30, 3, 247-256.
- 5) Chock, D. P., (1978) A simple line-source model for dispersion near roadways Atm. Env. 12, 823-829.
- 6) 窒素酸化物総量規制検討会 (1979) 窒素酸化物総量規制検討会報告書

- 7) 渡辺健次：船舶技術研究所報告、第4巻、第6号、1967.
- 8) H.Georgii et al :Report No.11 of the Institute for Meteorology and Geophysics of the University of Frankfurt/Main(Trans.No.0477 NAPCA) 1967.
- 9) 日本機械学会：自動車排出ガスによる大気汚染に関する研究、昭和46年5月.
- 10) W.B.Johnson:Development and Intial Evalution of an Urban Diffusion Model for Carbon Monoxide,Air Pollution Meteorology Symposium, 64th Annual Meeting Sanfrancisco, California, Nov. 28~Dec. 2, 1971.
- 11) P.Francis Jr.:A Prediction Model of Mean Urban Pollution for Use with Standard Wind Roses, International Journal of Air and Water Pollution, Vol. 4, Sept. 1960.
- 12) 西田耕之助他：大阪市域における自動車排気ガスの放出量の算定、大気汚染研究、Vol. 6, No. 1, 1971.
- 13) 江村富男“水理模型の相似性について”公害 Vol. 6, NO. 3 1971.
- 14) Fisher H. B. and E. R. Holley “Analysis of the Use of Distored Hydraulic Models for Dispersion Studris ” Water Resources Research Vol. 7 NO. 1.
- 15) 樋口明生、杉本隆成“潮流における拡散の水理模型実験について(IV)”京大防災研究所年報 第13号B 昭和45年3月.
- 16) 井上栄一“流れと乱れ”京大防災研究所における講演 昭和46年12月.
- 17) 合田健“上水浄化における水理学上の基礎的諸問題”昭和31年3月学位論文
- 18) Takamatsu, Naito “Effects of flow conditions on the efficiency of

- a sedimentation Vessel" Water Research Pergamon Press 1976 Vol.1.
- 19) 高松、内藤 “矩形沈でん槽における沈でん物の再浮上に関する一考察”
土木学会論文報告書 Vol.183 1970,11月.

第6章

- 1) 秋葉左智子：二酸化鉛法による硫黄酸化物の連続測定に関する検討。第
22回大気汚染学会講演要旨集(1983)
- 2) 呉富士彦他：二酸化鉛法による大気中亜硫酸ガス測定法の検討。(第1、
2報)大阪府公害監視センター研究報告(昭和45年)
- 3) Goldberg, E. D. (1985): Black Carbon in Environment, John Wiley &
Sons Inc., New York, pp.148-172.
- 4) Cadle, S. H., Groblicki, P. J., Mulawa, P. A. (1983): Problems in the sam-
pling and analysis of carbon particulate, Atmos. Environ., 17, 593-6
00.
- 5) (社)大気汚染研究協会(1986): 昭和60年度環境庁委託業務報告書エア
ロゾル中の炭素成分分析法の精度等に関する調査.
- 6) 坂井洋一, 角脇怜(1985): 大気粒子状物質中に含まれるエレメンタルカ
ーボン分析法の現状と問題点, 公害と対策, 21, 642-648.
- 7) 溝畑朗, 松田八束, 坂本和彦, 角脇怜(1986): 粒子状大気汚染物質の化
学組成, 大気汚染学会誌, 21, 83~103.
- 8) Appel, B. R., Colodny, P., Wesolowski, J. J. (1976): Analysis of carbona-
ceous materials in Southern California atmospheric aerosols, En-
viron. Sci, Technol., 10, 359-363.
- 9) Appel, B. R., Hoffer, E. M., Kothny, E. L., Wall, S. M., Haik, M., Knight, R. L.
(1979): Analysis of carbonaceous materials in Southern California

- atmospheric aerosols 2, *ibid.*, 13m98-144.
- 10) Williams, R. L., Chock, D. P. (1980): Characterization-diesel particulate exposure. In: Proceedings of Health Effects of Diesel Engine Emissions, ed. Pepelko, W. E. Danner, R. M., Clarke, N. A., EPA-600/9-80-05 7a, pp. 3-33.
 - 11) Grosjean, D. (1975): Solvent extraction and organic carbon determination in atmospheric particulate matter: The organic extraction-organic carbon analyzer (OE-OCA) technique, *Anal. Chem.*, 47, 797-805.
 - 12) Ogren, J. A., Groblicki, P. J., Charlson, R. J. (1984): Measurement of removal rate of elemental carbon from the atmosphere, *Sci. Total Environ.*, 36, 329-338.
 - 13) Delumyea, R. G., Chu, L.-c., Macias, E. S. (1980): Determination of elemental carbon component of soot in ambient aerosol samples, *Atmos. Environ.*, 14, 647-652.
 - 14) Ohta, S., Okita, T. (1984): Measurements of particulate carbon in urban and marine air in Japanese areas, *Atmos. Environ.*, 18, 2439-2445.
 - 15) 林 久緒, 井上康明, 早坂孝夫, 黒沢芳則, 佐藤静雄 (1985): 元素分析計を用いた浮遊粉じん中の炭素等の分析法, *大気汚染学会誌*, 20, 349~361.
 - 16) 新井久雄 (1985): サーマル法による粉じん中の有機炭素及び元素状炭素分析の検討, *横浜市公害研究所報*, 10, 5~13.
 - 17) Daisey, J. M., Morandi, M., Liroy, P. J., Wolff, G. T. (1984): Regional and local influences on the nature of airborne particulate organic matter at four sites in New Jersey during summer 1981, *Atmos. En-*

viron, 18, 1411-1419.

- 18) Cadle, S. H., Groblicki, P. J., Stroup, D. P. (1980): Automated carbon analyzer for Particulate samples, *Anal. Chem.*, 52, 2201-2206.
- 19) Cadle, S. H., Groblicki, P. J. (1982): An evaluation of methods for the determination of organic and elemental carbon in particulate samples. In: *Particulate Carbon*, ed. Wolff, G. T., Klimisch, R. L., Plenum Press, New York, pp. 89-109.
- Japar, S. M., Szkariat, A. C., Gorse, Jr., R. A., Heyerdahl, E. K., Johnson, R. L., Rau, J. A., Huntzicker, J. J. (1984): comparison of solvent extraction and thermal-optical carbon analysis method: Application to diesel exhaust aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 231-234.
- 20) Pimenta, J. A., Wood, G. R. (1980): Determination of free and total carbon in suspended air particulate matter collected on glass fiber filters, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 556-561.
- 21) Macias, E. S., Chu, L. -C. (1982): Carbon analysis of atmospheric aerosols using GRALE and reflectance analysis. In: *Particulate Carbon*, ed. Wolff, G. T., Klimisch, R. L., Plenum Press, New York, pp. 131-144.
- 22) Rosen, H., Hansen, A. D. A., Gundel, L., Novakov, T. (1979): Identification of graphitic carbon component of source and ambient particulates by Raman spectroscopy and an optical attenuation technique. In: *Proceedings of Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, ed. Novakov, T., The U. S. Department of Energy, pp. 49-55.
- 23) Rosen, H., Hansen, A. D. A., Dob, R. L., Novakov, T. (1980): Soot in urban atmospheres: Determination by an optical absorption technique, *Science*, 208, 741-744.

- 24) Rosen, H., Hansen, A. D. A., Gundel, L., Novakov, T. (1978): Identification of the optically absorbing component in urban aerosols, Appl. Opt., 17, 3859-3861.
- 25) Gundel, L. A., Dob, R. L., Rosen, H., Novakov, T. (1984): The relationship between optical attenuation and black carbon concentration for ambient and source particles, Sci. Total Environ., 36, 197-202.
- 26) Johnson, R. L., Huntzicker, J. J. (1979): Analysis of volatilizable and elemental carbon in ambient aerosol. In: Proceedings of Carbonaceous Particles in the Atmosphere, ed. Novakov, T., The Department of U. S. Energy, pp. 10-13.
- 27) Novakov, T. (1982): Soot in the atmosphere. In: Particulate Carbon, ed. G. T. Wolff, R. L. Klimisch, Plenum Press, New York, pp. 19-41.
- 28) Huntzicker, J. J., Johnson, R. L., Shah, J. J., Gary, R. A. (1982): Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by thermal-optical method, In: Particulate Carbon, ed. Wolff, G. T., Klimisch, R. L., Plenum Press, New York, pp. 79-88.
- 29) K. OKAMOTO (1980); Preparation, Analysis and Certification of DEPPERBUSH Standard Reference Material, Res. Rep. NIES.
- 30) 岡本研作. (1987) 環境標準試料 NIES NO. 8 「自動車排出粒子」について 環境研究 NO. 66, 124~133.

第7章

- 1) 海老原格: 有害化学物質対策の現状と今後の課題, 環境技術, Vol. 16, No. 4, p. 266~269 (1987)
- 2) 及川紀久雄: 先端技術産業における危険・有害化学物質プロフィール

- 100, 丸善, p. 266 (1987)
- 3) 田中 勝: ごみ焼却に伴う問題点について - 特にダイオキシン問題について, 第25回大気汚染学会講演要旨集, p. 119~123 (1984)
 - 4) G.M. Pesyna and F.W. McLafferty: Computerized structure and interpretation of mass spectra determination, *Org. Struct. Phys. Methods*, 6, 91~155 (1976)
 - 5) M.E. Hohn, M.J. Humberston and G. Eglinton: Storage and retrieval of mass spectral information, *Pure Appl. chem*, 49, 1817~1825 (1977)
 - 6) L.A. Gribov and M. E. Elyashberg: Computer-aided identification of organic molecules by their molecular spectra, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 8, 111~220 (1979)
 - 7) D.P. Martinsen: Survey of computer-aided methods for mass spectral interpretation, *Appl. Spectrosc.*, 35, 255~266 (1981)
 - 8) S.R. Heller, H.M. Fales and G.W.A. Milne: conversational mass spectral search and retrieval system. . Combined search options, *Org. Mass spectrom.*, 7, 107~115 (1973)
 - 9) S.R. Heller, R.J. Feldmann, H.M. Fales and G.W.A. Milne: Conversational mass spectral search system. . Evaluation of a system for the retrieval of mass spectral information, *J. chem. Doc.*, 13, 130~133 (1973)
 - 10) R.A. Hites and K. Biemann: Computer recording and processing of low resolution mass spectra, *Adv. Mass Spectrom.*, 4, 37~51 (1968)
 - 11) H.S. Hertz, R.A. Hires and K. Biemann: Identification of mass spectra by computer. searching a file of known spectra, *Anal. Chem.*, 43, 681~691 (1971)

- 12) F. McLafferty, R. H. Hertel and R. D. Villwock: Computer identification of mass spectra. . Probability based matching of mass spectra. Rapid identification of specific compounds in mixtures, Org. Mass Spectrom., 9, 690~702 (1974)
- 13) Heller, S. R. (1972): Conversational mass spectral retrieval system and its use as an aid in structure determination. Anal. Chem., 44, 1951-1961.
- 14) Knock, B. A., I. C. Smith, D. E. Wright, R. G. Ridley and W. Kelly (1970): Identification by computer matching of low resolution mass spectra. anal. Chem., 42, 1516-1520.
- 15) Hertz, H. S., R. A. Hites and K. Biemann (1971): Identification of mass spectra by computer-searching a file of known spectra. Anal. Chem., 43, 681-691
- 16) McLafferty, F. W., R. H. Hertel and R. D. Villwock (1974): Probability based matching of mass spectra. Org. Mass Spectrom., 9, 690-702.
- 17) Pesyna, G. M., R. Venkataraghavan, H. E. Dayringer and F. W. McLafferty (1976): Probability based matching system using a large collection of reference mass spectra. Anal. Chem., 48, 1362-1368.
- 18) Kwok, K. S., R. Venkataraghavan and F. W. McLafferty (1973): Computer-aided interpretation of mass spectra. . Self-training interpretive and retrieval system. J. Am. Chem. Soc., 95, 4185-4194.
- 19) Abramson, F. P. (1975): Automated identification of mass spectra by the reverse search. Anal. Chem., 47, 45-49
- 20) 宍戸 純・加藤敬香・田窪芳博・山本武・藤井正美・山下敏夫・加藤正男・近藤雅臣 (1979): 化学物質のGC/MS検索システム導入に関する研究.

生活衛生, 23, 157-177.

- 21) Shishido, J., K. Yoshii, Y. Takubo, K. Yamamoto, T. Yamamoto and Y. Kato (1984): Studies on automated survey system of environmental chemicals by gas chromatography-mass spectroscopy-computer I. Retrieval system of mass spectra. *Chemosphere*, 13, 321-330.
- 22) Atwater, B. L., R. Venkataraghavan and F. W. McLafferty (1979): Matching of mixture mass spectra by subtraction of reference spectra. *Anal. chem.*, 51, 1945-1949.
- 23) Chapman, J. R. (1978): *Computer in Mass Spectrometry*, Academic Press, London, 103-105.
- 24) 日立マニュアル (1982): HITAC VOS2/VOS3 VSAM解説, 日立製作所, 8080-3-107-90.
- 25) Hertz, H. S., R. A. Hites and K. Biemann (1971): Identification of Mass Spectra by computer searching a file of known spectra. *Anal. Chem.*, 43, 681.
- 26) McLafferty, F. W., R. H. Hartel and R. D. Villwock (1974): Probability based matching of mass spectra, *Org. Mass Spectrom.*, 9, 690-702.
- 27) Pesyma, G. M., R. Venkataraghavan, H. E. Dayringer and F. W. McLafferty (1976): Probability based matching system using a large collection of reference mass spectra. *Anal. Chem.*, 48, 1362-1368.
- 28) Guiochon, G. (1964): Retention indices in programmed temperature gas chromatography. *Anal. Chem.*, 36, 661-663.
- 29) Hertz, H. S., R. A. Hites and K. Biemann (1971): Identification of mass spectra by computer-searching a file of unknown spectra. *Anal. Chem.*, 43, 681-691.

- 30) 森谷賢・山本武・児玉剛則(1981):GC/MSによる化合物検索の検討, 公害と対策, 17, 845-854.
- 31) Rasmussen, G. T. and T. L. Isenhour(1979):The evaluation of mass spectral search algorithms. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 19, 179-186.
- 32) McLafferty, F. W., R. H. Hertel and R. D. Willwock(1974):Probability based matching of mass spectra. Rapid identification of specific compounds in mixtures. Org. Mass Spectrom., 9, 690-702.